

## Apparate.

E. Anthes, *Schmelzpunktbestimmungsapparat*. Der App. des Vfs. (vgl. Fig. 14) ist eine Kombination des THIELESchen mit dem BUSCHSchen Schmelzpunktbestimmungsapp. Die THIELESche Heizvorrichtung *h* bewirkt vollständige Genauigkeit der Ablesung, die seitlichen Ansatzröhren *aa* zusammen mit dem um das Thermometer *t* liegenden Auflagering *r* einfachste Einführung der Schmelzpunktröhrchen. Der Ring *r* ist im Korke *k* hinter dem Thermometer mittels einer angeschmolzenen Glasröhre *g* festgesteckt. Letztere endigt in einer Capillare und hat zur Ermöglichung des Druckausgleiches die Öffnung *z*. Der geschützte App. ist von der Firma Dr. BENDER & Dr. HOBEIN-München zu beziehen. (Chem.-Ztg. 35. 1375. 12/12. 1911. Karlsruhe.)

JUNG.

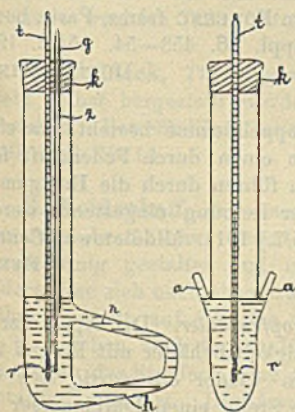


Fig. 14.

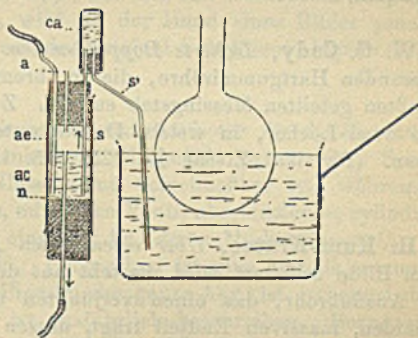


Fig. 15.

Pierre Morel, *Über eine sehr einfache Anordnung, welche die Umwandlung eines gewöhnlichen Wasserbades in ein solches mit konstantem Niveau ermöglicht*. Zur Anfertigung des durch die Fig. 15 wiedergegebenen App. braucht man einen beiderseits offenen Glaszylinder von 6—10 cm Länge und 1—2 cm Weite, ein Präparatenglas von 3 cm Höhe und 1 cm Weite, 3 Stopfen und einige Glasröhren. Aus dem Zylinder macht man die Wasserkammer *ac*, aus dem Präparatenglas den Syphon *ca*. Die umgebogene Röhre *n* dient als Überlauf, die Röhre *ae* als Zuleitungsrohr für das W. Bevor man die Röhre *S'* in das bereits mit W. gefüllte Wasserbad eintaucht, setzt man den App. wie folgt in Tätigkeit. Man bringt die Röhre *ae* mit einem Wasserhahn in Verb., dreht den App. um (den Syphon *ca* nach unten) und reguliert den Wasserhahn derart, daß der Zufluß des W. stärker

ist, als der Abfluß. Das W. steigt jetzt bis auf den Boden der Wasserkammer, sodann durch die Röhre *S* in den Syphon u. fließt dann endlich in einem Strahl durch *S'* ab. Man verschließt nunmehr diese Röhre *S'* mit dem Finger, dreht den App. rasch wieder um, hängt die Röhre *S'* in das Wasserbad und entfernt den Finger von der Röhre. Man befestigt den App. in geeigneter Weise u. reguliert die Höhe des Wasserspiegels in dem Wasserbad durch Verschieben des Überlaufs in die Wasserkammer. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 18. 222—23. Paris. École sup. de Pharm.) DÜSTERBEHN.

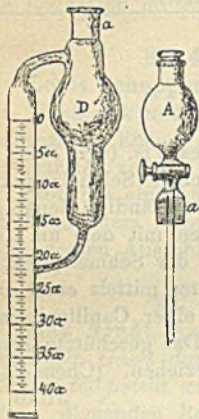


Fig. 16.

ward Saint-Germain 122. (Ann. Chim. analyt. appl. 16. 453—54. 15/12. 1911. Guayaquil.) DÜSTERBEHN.

W. G. Cady, *Isolierte Doppelklemmen*. Die Doppelklemme besteht aus einer isolierenden Hartgummiröhre, die in ihrem Inneren einen durch Federkraft festgepreßten geteilten Messingstab enthält. Zu diesem führen durch die Hartgummiröhre zwei Löcher, in welche Drähte unter starker Reibung eingesteckt werden können. (Physikal. Ztschr. 12. 1254—55. 15/12. [15/7.] 1911. Middletown. Connecticut.) BYK.

H. Kunz-Krause, *Über einen neuen Normaltropfenzähler*. Der App., der an einem Bilde erläutert wird, besteht aus dem Flüssigkeitsbehälter mit Einguß und dem Ausflußrohr, das einen verjüngten und dann wieder olivenartig sich verdickenden, massiven Endteil trägt, dessen dünnste Stelle einen Durchmesser von genau 3 mm besitzt. Die Ausflußöffnung liegt am unteren Teile des Ausflußrohres. Bei hinreichender Neigung des Apparates sammelt sich die austretende Flüssigkeit zunächst in der zwischen Öffnung und Olive gelegenen Mulde, wird hier vorerst durch Adhäsion zurückgehalten, bis die nachdrückende Fl. den tropfenweisen Abfluß herbeiführt. Der App. ist so eingestellt, daß 20 Tropfen genau 1 g W.  $\frac{15^{\circ}}{15^{\circ}}$  (76 B) entsprechen. Bezugsquelle: FRANZ HUGERSHOFF, Leipzig. (Pharm. Zentralhalle 52. 1311—13. 7/12.; Pharmaz. Ztg. 56. 970. 2/12. 1911; Chem.-Ztg. 36. 15—16. 4/1. 1912. Dresden. Chem. Inst. der Tierärztl. Hochschule.) GRIMME.

C. A. Jacobson, *Ein erprobter Extrakteur*. Vf. beschreibt einen *Extrakteur*, der zum extrahieren von zu Mehl verriebener Luzerne mit A. mit gutem Erfolg verwendet ist und eine Abänderung des Yocum Extrakteurs darstellt. Wegen der

Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden, dem auch eine Photographie beigegeben ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. **33**. 2051—52. Dez. 1911. Reno. Nevada.)

STEINHORST.

**Hugh Marshall**, *Notizen über Thermostaten*. Vf. benutzt zum Heizen von *Thermostaten* ein oder zwei 30—40 cm lange Glühlampen; der betreibende Strom wird durch ein Relais je nach der Schaltungsweise ein- oder ausgeschaltet, sobald im Regulator ein Quecksilber-Platinkontakt entsteht. Einen guten 0°-Thermostaten erhält man nur, wenn sich am Boden dauernd Eis befindet, was sich mittels eines Gitters, das das Eis am Aufsteigen hindert, erreichen läßt. Thermostaten für Temp. zwischen 0 und 20° lassen sich leicht herstellen, wenn man den elektrisch geheizten Raum mit W. umgibt, das durch Eis auf eine ca. 5° unter der gewünschten liegende Temp. gehalten wird. (Chem. News **104**. 295—96. 22/12. 1911.)

FRANZ.

**G. Wulff**, *Neue Form des rotierenden Krystallisationsapparates*. Ein Rahmen trägt zwei zylindrische Krystallisiergefäße mit den an ihre Deckel befestigten Krystallen. Der Rahmen wird durch zwei vertikale Stangen in einem Thermostaten festgehalten und mittels Kettenübertragung durch ein Uhrwerk in einer Stunde einmal um seine horizontale Achse gedreht. Die Gefäße können aus dem Rahmen gehoben werden, ohne daß letzterer aus dem Thermostaten herausgenommen werden muß. Die Lsg. in den Gefäßen ist in bezug auf die Temp. des Thermostaten übersättigt. Der Krystall wächst also in einer Lsg., deren Konzentration nicht konstant bleibt. Den Bedingungen konstanter Konzentration kommt man nahe, indem man den Gefäßen möglichst großen Inhalt gibt u. den Krystall nicht zu lange wachsen läßt. (Ztschr. f. Krystallogr. **50**. 17—18. 19/12. 1911. Moskau.)

ETZOLD.

**H. Waldeck**, *Titrierapparat*. Der App., der mit den einfachsten Hilfsmitteln leicht selbst hergestellt werden kann, wird an der Hand eines Bildes genau beschrieben. Betreffs Einzelheiten wird auf das Original verwiesen. (Apoth.-Ztg. **26**. 1010. 6/12. 1911.)

GRIMME.

**E. Weidenkaff**, *Ein neues Präzisionsgärungssaccharimeter für die Harnanalyse*. Der App. besteht aus einem zweiseitenkeligen Glasgefäß, dessen einer Schenkel birnenförmig gestaltet und mittels Glasstopfens verschließbar ist, während der andere eine sich nach oben erweiternde, mit einem Ventil abschließende, zylindrische Röhre darstellt, auf der eine %-Skala eingätzt ist, deren Markierungen  $\frac{1}{200}$ , resp.  $\frac{1}{10}$  % angeben, und die bis 10% reicht. Beigegeben ist eine Metallklammer zum Festhalten des Stopfens, eine geeichte Pipette, der ganze App. ist auf einen soliden Metallfuß montiert. Die Anwendung ist ausführlich beschrieben. Bezugsquelle: Dr. E. WEIDENKAFF, München W. 39. (Apoth.-Ztg. **26**. 1034—35. 13/12.; Pharm. Post **44**. 1098—99. 29/12. 1911; Österr. Chem.-Ztg. [2] **15**. 7. 1/1. München.) GRIMME.

**Vereinfachter Rauchgasuntersuchungsapparat**. Der hauptsächlich für Laien bestimmte App. ist ein mit Gasfilter (mit Watte gefülltes U-Rohr) ausgerüsteter Orsatapp. Die Vereinfachung besteht darin, daß er lediglich den Anforderungen des ständigen Gebrauches angepaßt und für die Best. nur eines Gases eingerichtet ist. Seine Anwendung erstreckt sich auf die Messung saurer Gase mittels Absorption durch Laugen, hauptsächlich die Best. von CO<sub>2</sub> bei der Rauchgasunters. zur Heizungskontrolle. Füllt man das Absorptionsgefäß mit Säure statt mit Lauge, so läßt sich der App. zur Best. von Basen in Gasgemischen, z. B. von NH<sub>3</sub>, in Leucht- und Koksofengas etc., verwenden. DRGM. Abbildung im Original. Zu beziehen von der Gesellschaft für Laboratoriumsbedarf BERNHARD TOLMACZ & Co., Berlin NW. (Chem.-Ztg. **35**. 1388. 14/12. 1911.)

HÖHN.

Filippo Bottazzi und G. Buglia, *Dilatometrische Untersuchungen. Neue Dilatometerform für Flüssigkeitsgemische. I. und II.* Vff. wollen die Beobachtung eintretender Volumänderungen zur Unters. von *Eiweißkörpern*, z. B. der Koagulation des Blutplasmas und der Milch, verwenden. Für derartige Zwecke konstruieren sie eine besondere Form des *Dilatometers*, das vor allem die Möglichkeit bieten soll, in einem bestimmten Augenblick, ohne eine Manipulation an dem App. vorzunehmen, zwei Fll., die Lsg. oder Suspension des Proteins u. die Reagensflüssigkeit, aufeinander einwirken zu lassen. Das Prinzip ihres App. ist, daß die Fll. durch einen bei der gewünschten Temp., auf die das Dilatometer in einem Thermostaten erwärmt wird, schmelzenden Stoff miteinander kommunizieren. Natürlich darf dieser nicht angegriffen werden. Zur Prüfung des App. dient die Volumkontraktion bei der Vermischung von NaCl-Lsg. und W. Ein Vers. ergab eine Volumverminderung von 0,0130 ccm, während sich aus den DD. 0,0132 berechnet. Der verbleibende Unterschied wird auf Ablesungsfehler u. Temperaturschwankungen zurückgeführt. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 20. II. 623—33. 3/12. 1911. Neapel. Experimentell-physiolog. Inst. d. Univ.) Byk.

J. Zenneck, *Über einen lichtstarken Spektrographen.* Die Konstruktionsdaten des Spektrographen werden nebst einer Abbildung angegeben. Die optische Leistung wird durch Lichtbogaufnahmen illustriert. Von vorzüglicher Schärfe sind Rot und Gelb (bis etwa 530  $\mu\mu$ ) und Blau bis zum Anfang des Ultraviolett (490—380  $\mu\mu$ ). Die Lichtstärke ist durch die Dauer einiger Aufnahmen von Helinien und Kanalstrahlen des  $H_2$  charakterisiert. (Physikal. Ztschr. 12. 1199 bis 1201. 15/12. [27/11.] 1911. Ludwigshafen a/Rh. Physik. Lab. der Badischen Anilin- u. Sodafabrik.) Byk.

C. Leib, *Ultrarotspektrometer.* Das Spektrometer, das zu Unterss. im Ultrarot und im Ultraviolett dienen soll, besitzt statt Linsen ausschließlich Spiegel wegen der damit verbundenen Achromasie. Als dispergierender Körper kann ein Prisma oder auch ein ebenes Reflexionsgitter Verwendung finden. Der Strahlengang im Prisma ist der in sich zurückkehrende nach ABBE; hierdurch erspart man namentlich bei dem kostspieligen Flußspat die Hälfte des Prismenmaterials. Der App. bietet folgende konstruktive Vorteile: Das Radiometer oder die Thermosäule bleiben fest stehen. Das Prisma steht nahezu im Minimum der Ablenkung; dadurch erhält man stets eine scharfe Abbildung. Die sehr genaue Kreisteilung des Kreisbogenstückes erlaubt recht genaue Wellenlängemessungen, die auch im Ultrarot auf einige Angströmeinheiten genau sind. Die Montierung der Spiegel auf den miteinander verbundenen kräftigen Trägerpaaren macht Erschütterungen unschädlich. Ein zweiter Spalt ermöglicht exaktes Ausblenden einer Linie, ohne daß die Thermosäule linear sein muß. Bei Unterss. im Ultrarot wird das sichtbare und ultraviolette Spektrum durch ein Molybdänglanz- oder Antimonglanzblättchen abgeblendet. Mit breitem Spalt läßt sich der App. auch für die Reststrahlenmethode nach RUBENS verwenden. (Physikal. Ztschr. 12. 1252—54. 15/12. [18/11.] 1911. Steglitz b. Berlin. R. FUESSsche Werkstätte.) Byk.

## Allgemeine und physikalische Chemie.

Lothar Wöhler, *Aus Theorien und Tatsachen der modernen Chemie.* Leichtverständlicher Vortrag gehalten anlässlich der Fortbildungskurse. Entw. wichtiger Theorien der physikalischen Chemie und Hinweis auf deren Brauchbarkeit und

Nützlichkeit zur Erklärung chemischer und technischer Phänomene. (Apoth.-Ztg. 26. 1067—73. 23/12. [August.] 1911. Techn. Hochschule. Darmstadt.) BLOCH.

P. von Weimarn, *Zur Systematik der Aggregatzustände der Materie*. Vgl. auch die früheren Abhandlungen (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 7. 256; C. 1911. I. 367 und früher). Vf. versucht darzutun, daß die *Vektorialität der molekularen Anziehungskräfte eine allgemeine Eigenschaft der Materie* in allen ihren Zuständen ist. Die Vektorialität der Eigenschaften fester Krystalle erfordert die Annahme von vektoriellen Molekularkräften, widrigenfalls man bei der Krystallisation nur das Wachstum isotroper Kugeln beobachten würde. Diese Vektorialität ist auch dem gasförmigen und fl. Zustände eigen, aber bei gegebener Energie der Wärmebewegung der Moleküle kann die vektorielle Anziehungskraft nur eine geringfügige Zahl der Moleküle orientieren und dies nur für kürzere Zeit. Bei dem gasförmig-fl. Zustände können die latenten vektoriellen Eigenschaften zum Vorschein kommen: 1. unter dem Einfluß von elektrischen, magnetischen oder mechanischen Energien, welche die Bewegungen der Moleküle ordnen, ohne deren Intensität zu behindern; 2. durch Verkleinerung der Wärmeenergie des Systems, wobei die vektoriellen Eigenschaften beim Krystallisieren sich dartun. Umgekehrt gelingt es, durch genügend intensives Zerdrücken, Zerstoßen oder Zermahlen eines krystallinischen Systems dasselbe in einen Zustand überzuführen, welcher bezüglich des Dispersionsgrades und Orientierungsvermögens demjenigen von Fl. gleicht. Ein Unterschied solcher festen Systeme von den gewöhnlichen Fl. besteht darin, daß sie bestrebt sind, den Dispersionsgrad zu verringern und das Orientierungsvermögen zu vergrößern, welche beide Prozesse in Ggw. abbremsender Faktoren nur äußerst langsam verlaufen.

Der normale, feste, krystallisierte Zustand ist charakterisiert durch einen hohen Grad der Orientierung seines Moleküls und geringen Dispersionsgrad. Wird der Orientierungsgrad durch irgend welche Mittel gehemmt, so ergibt sich der gebremste, minimal-orientierte, feste, vektorielle Zustand der Materie. Bei Fl. ergibt sich desgleichen der abgebremste, orientierte, fl. Zustand. Vf. ist der Ansicht, daß der fl.-krystallinische Zustand gleichfalls eine allgemeine Eigenschaft der Materie ist (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 42. Physik. Tl. 56; C. 1910. I. 1404). Die ultramikroskopische Unters. einer Reihe krystallinisch-fl. Stoffe ergab, daß dieselben das TYNDALLSche Phänomen zeigen. Derivate des *Cholesterins*, *Cholesterinpropionats* und *Cholesterinbenzoats* zeigten die Ggw. vieler ultramikroskopischer Teilchen, das Auftreten derselben ist durch die Veränderung der Opaleszenzfarbe von Blau nach Blaugrün gekennzeichnet. Unter Zuhilfenahme einer vom Vf. verbesserten Erhitzungsvorrichtung am Ultramikroskop (von S. REICHERT-Wien) werden auch die von BREDIG und SCHUKOWSKI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 3419; C. 1904. II. 1294) untersuchten fl.-krystallinischen Stoffe auf ihre optischen Eigenschaften geprüft. Die sehr deutliche Opaleszenz derselben wird nur wenig durch Temperaturschwankungen verändert, ihr Auftreten und Verschwinden geschieht plötzlich, alle hier untersuchten Stoffe sind optisch-inhomogen.

Auch bei Gasen läßt sich bei genügend großen Drucken oder bei der Einführung orientierender Faktoren dieser oder jener Orientierungsgrad seiner Moleküle erreichen.

Zum Schluß gibt Vf. ein Schema der verschiedenen Arten des vektoriellen Zustandes der Materie und ist der Ansicht, daß die Existenz eines absolut *amorphen Stoffes* unmöglich ist. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 1477—1502. 16/11. 1911. Petersburg. Physik.-chem. Lab. des Berginstituts.) FISCHER.

J. W. Nicholson, *Eine Strukturtheorie der chemischen Elemente*. Der Vf. faßt die *Elemente* als „Verbb.“ gewisser primärer Formen der Materie („Protyle“) auf,

deren Existenz durch eine mathematische Unters. der Spektren der Sonnenkorona u. der Nebel wahrscheinlich gemacht wird. Zu diesen Protylen rechnet Vf. das *Coronium* (Cn), den *Wasserstoff*, das *Nebulium* (Nu) u. das *Protofluor* (Pf). Von gewissen Voraussetzungen ausgehend, kommt man zu der Annahme, daß das Atom des Cn aus einem einfachen Ring von 2 (bzw. einem Multiplum von 2) Elektronen besteht, die um einen positiven Kern rotieren; das Wasserstoffatom soll 3 (bzw. ein Multiplum von 3), das Nu 4 u. das Protofluor 5 (bzw. Multipla von 4 und 5) Elektronen enthalten. Für die Atomgewichte der Protyle berechnet der Vf. folgende Werte (H 1,008): Cn 0,5131, Nu 1,6277, Pf 2,3604. Auf Grund dieser Zahlen gelangt der Vf. zu „Formeln“ für die Elemente, von denen hier als Beispiele folgende angeführt seien: *Argon* = 10 He, *Beryllium* = 3 Pf + 2 H, *Bor* = 2 He + 3 H, *Kohlenstoff* = 2 He + 4 H, *Stickstoff* = 2 He + 6 H, *Sauerstoff* = 3 He + 4 H, *Fluor* = 3 He + 7 H, *Neon* = 6 (Pf H), *Natrium* = 4 He + 7 H, *Magnesium* = 2 H + 5 He + Pf etc.

Gegenüber der von RAMSAY und anderen Forschern aus spektroskopischen Unters. hergeleiteten Annahme, daß die von radioaktiven Substanzen emittierten  $\alpha$ -Teilchen *Heliumatome* seien, hält es der Vf. für wahrscheinlich, daß nicht alle  $\alpha$ -Teilchen Heliumatome darstellen, sondern daß bei dem radioaktiven Zerfall verschiedener Radioelemente Nu<sub>2</sub>-Atome („Dinebulium“, At.-Gew. 3,25) in Form von  $\alpha$ -Teilchen ausgesandt werden. Diesem Element kämen dann die bei den erwähnten Unters. beobachteten, bisher noch nicht identifizierten Spektrallinien 6180, 5695, 5455 zu, die sich auch im Spektrum der von einer Lsg. von RaBr<sub>2</sub> entwickelten Gase vorfinden. Eingehend diskutiert wird die Gruppe der inerten Gase, deren Formeln, ebenso wie die anderer Gruppen des periodischen Systems, gewisse gemeinsame Protylgruppen aufweisen und Schlüsse auf bisher unbekannte, im periodischen System vorgesehene Elemente zulassen. (Philos. Magazine [6] 22. 864–89. Dez. 1911.)

BUGGE.

Albert Colson, *Lösungen und Dissoleküle*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 1008–15. — C. 1912. I. 3.)

MEYER.

H. v. Wartenberg, *Bemerkung zu meiner Arbeit über krystallinische Flüssigkeiten*. (Vgl. Physikal. Ztschr. 12. 857; C. 1911. II. 1626.) Vf. bemerkt ergänzend, daß auch MANGUIN (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1680; C. 1911. II. 334) zu den gleichen Resultaten wie er bei Verss. über krystallinische Fll. gelangt ist. (Physikal. Ztschr. 12. 1230. 15/12. [21/11.] 1911. Berlin. Physik.-chem. Inst. d. Univ.)

BYK.

P. Gaubert, *Über die Brechungsindices flüssiger Mischkrystalle*. Früher (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 573; C. 1911. II. 1194) wurde gefunden, daß die den Wert der Brechungsindices isomorpher Mischungen beherrschenden Gesetze auf die krystallinen Fll. keine Anwendung finden. Durch Zufügung der positiven fl. Krystalle von p-Azoxyphenetol wurde die Doppelbrechung der negativen des Cholesterinpropionats wesentlich erhöht. Die vorliegende Mitteilung enthält die Resultate systematischer Verss. 1. Mischungen mit einem Gehalt an isotropen Substanzen. Die Messung der Indices zeigte, daß eine kleine Menge ( $\frac{1}{20}$ ) Cholesterin, Caprinsäure, Diphenylamin, Cetin etc. die Doppelbrechung des Propionats, Benzoats, Acetats und Caprats des Cholesterins erhöht, während eine größere Menge ( $\frac{1}{5}$ ) dieselbe vermindert. Hierdurch erklärt sich die Verschiedenheit der Doppelbrechung bei den Cholesterinverbb. je nach deren Darstellungsweise bzw. dem Erhitzungs- u. infolgedessen Zersetzungsgrad. — 2. Mischungen der verschiedenen Cholesterinäther. Negative Mischkrystalle entstehen in allen Verhältnissen u. bleiben z. T. bei gewöhnlicher Temp. lange fl., die positive Phase

von Mischungen mit Capratgehalt bildet sich nicht. Wegen der Überschmelzung kann der Wert für den Brechungsindex viel größer werden als bei den reinen Körpern. Die erhaltenen Werte für den Brechungsindex bei vielen Mischungen von Acetat, Propionat, Benzoat und Caprat (negative Phase) haben bei Berücksichtigung der Temp. gezeigt, daß die beobachtete Doppelbrechung etwas höher ist als die berechnete. — 3. Mischungen mit flüssigen, stark doppelbrechenden positiven Krystallen. Die Cholesterinäthersalze vermögen im flüssigkrystallinen Zustand nur wenig p-Azoxyanisol, p-Azoxyphenetol, Anisaldazin zu lösen. Bei dem Propionat, Benzoat, Acetat, Caprat (negative Phase) wächst die Doppelbrechung durch den gleichen Zusatz fremder Substanz um gleich viel. Eine Tabelle zeigt die mit Cholesterincaprinat u. einer kleinen Menge von p-Azoxyanisol und p-Azoxyphenetol erhaltenen Resultate. Aus dieser Tabelle geht hervor, daß p-Azoxyanisol u. p-Azoxyphenetol den Wert der Indices des Caprinates in gleicher Weise beeinflussen. Die Rechnung ergibt, daß die Indices der positiven Mischkrystalle sich annähernd wie die Mischkrystalle isomorpher fester Substanzen verhalten. Die Übereinstimmung kann natürlich nur eine annähernde sein, da die Indices fl. Krystalle sich mit der Temp. rasch ändern. Zur Erklärung der Anomalie der Doppelbrechung bei den fl. negativen Krystallen kann man annehmen, daß p-Azoxyanisol u. p-Azoxyphenetol eine noch unbekannt negative Phase besitzen, u. daß die Krystalle derselben sich mit denen der negativen Phase des Cholesterinpropionats, -benzoats, -caprinats u. -acetats mischen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 1158—60. [4/12.\* 1911].)

ETZOLD.

**Helene Deischa**, *Über die heterogene Struktur des „krystallinisch-flüssigen“ p-Azoxyphenetols.* Die Frage, ob die fl. Krystalle als echte Krystalle oder als kolloide Lsgg. anzusehen sind, hängt mit der anderen zusammen, ob die physikalische Struktur dieser Körper homogen oder heterogen ist. Um die von LEHMANN beschriebenen Erscheinungen (Kern- u. Konvergenzpunkte etc.) zu studieren, machte Vf. mit dem Projektionsmikroskop mit Gasheizung kinematographische Aufnahmen, deren genaue Beschreibung u. Abbildung im Original einzusehen ist, u. gelangt zu der Überzeugung, daß das anisotrop-flüssige p-Azoxyphenetol eine bestimmte, gewissen Gesetzmäßigkeiten unterworfenen Struktur besitzt. Das legt die Idee nahe, diese Fl. nicht als krystallinisch, sondern als kolloide Lsg. anzusehen, deren Suspension fähig ist, sich zu Koagulationsgebilden von capillarer Natur zusammenzuziehen. Die Fl. ist von einer capillaren Hülle umgeben u. von capillaren, mit der äußeren Hülle zusammenhängenden Wänden durchzogen (vgl. QUINCKES Schaumstruktur). Mit der Hülle u. den capillaren Wänden hängen andere capillare Gebilde zusammen, die während des Zusammenfließens der Tropfen entstehen, nämlich die „Kern- u. Konvergenzpunkte“ u. die Fäden. Alle diese Gebilde sind nur so lange stabil, als sie miteinander verbunden sind, zerrissen oder gelöst ziehen sie sich zusammen u. verschwinden. Der Klärungspunkt ist, wie TAMMANN behauptete, dem kritischen Löslichkeitspunkte der Emulsionen analog. Die capillaren Hüllen, Wände u. Koagulationen sind elastisch u. Spannungen unterworfen, was auf die optischen Eigenschaften einwirken kann. Die Doppelbrechung der krystallinen Fl. braucht deshalb nicht unbedingt mit derjenigen der Krystalle identisch zu sein, sie ist aber die einzige Eigenschaft, welche diese Fl. mit den Krystallen gemeinsam haben. Die „Selbstreinigung“ der anisotropen Tropfen z. B. kann leicht der Ggw. elastisch-capillarer Hüllen zugeschrieben werden. Andererseits sind die Begriffe Homogenität u. Krystall nicht trennbar, sonst wird die Ableitung der 32 Krystallklassen vollständig unmöglich. (Ztschr. f. Krystallogr. 50. 24—32. 19/12. 1911. Moskau.)

ETZOLD.

Maurice Prud'homme, *Über den osmotischen Druck*. Die schon früher (Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 857—62; C. 1911. II. 1765) gegebene *Ableitung der Gleichung des osmotischen Druckes* mit Hilfe der Annahme einer Anziehung zwischen gelösten und lösenden Molekülen wird in etwas einfacherer und strengerer Form wiederholt. Es ergibt sich wiederum, daß der osmotische Druck, der durch die Moleküle eines gelösten Stoffes in einem bestimmten Volumen eines Lösungsmittels ausgeübt wird, gleich der Anziehung dieser Moleküle auf diejenigen des Lösungsmittels ist. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 1015—17. 5/12. [8/11.] 1911.)

MEYER.

I. B. Wrzesnewski, *Über die Schmelzung und den Fließdruck isomorpher Salzgemische*. Vf. untersucht, wie sich die *Härte (Fließdruck) von Salzen in ihrer Abhängigkeit von der Bildung fester Lösungen ändert*. Die Fließdrücke wurden nach der Methode von KURNAKOW und SHEMTSCHUSHNY (Ztschr. f. anorg. Ch. 60. 2; C. 1908. II. 1990) bestimmt. Die verwendete Presse des Fürsten GAGARIN gestattete bei Drucken bis 85 kg pro qmm zu arbeiten. Der Durchmesser der Ausflußöffnung des App. 2,72 mm; Durchmesser des Stempels 58,9 mm. Die Systeme  $KCNs-NaCNs$ ;  $NH_4CNs-KCNs$ ;  $RbCNs-KCNs$ ;  $KCl-KJ$ ;  $KBr-KCl$ ;  $KBr-KJ$  wurden zuerst auf ihr thermisches Verhalten, wobei der Registrierapp. von KURNAKOW verwendet wurde und dann auf ihren Fließdruck untersucht.

*Thermische Untersuchungen*. 1.  $KCNs-NaCNs$ ; eutektischer Punkt bei 30 Mol.-%  $NaCNs$ ; bei 143° ein Haltepunkt entsprechend der Bildung der  $\beta$ -polymorphen Form des  $KCNs$ . Bei den Konzentrationen 10—40 Mol.-%  $NaCNs$  sind ebenfalls Haltepunkte zu verzeichnen entsprechend der festen Phase  $NaCNs_nKCNs$  ( $n \infty 3$ ). Zur Kontrolle des thermisch erhaltenen Diagrammes sind die Lösungswärmen der erhaltenen Schmelzen bestimmt worden, wobei das Maximum der Wärmeabsorption der Zusammensetzung 3  $KCNs \cdot NaCNs$  entspricht. Schmelzen mit 0 bis 40 Mol.-%  $KCNs$  und 95—100 Mol.-%  $KCNs$  unterscheiden sich nicht von mechanischen Gemengen. 2.  $NH_4CNs-KCNs$  geben eine ununterbrochene Reihe fester Lsgg. Der untere Teil des Diagrammes wird infolge der B. einer Serie polymorpher Modifikationen des  $NH_4CNs$  verwickelt. Haltepunkte: bei 146° entsprechend dem Übergang der fl. Phase in die feste  $\alpha$ -Form, bei 120° entsprechend dem Übergang der  $\alpha$ -Form des  $NH_4CNs$  in die  $\beta$ -Form; bei 100° eutektischer Punkt; bei 90° entsprechend der B. der  $\gamma$ -Form des  $NH_4CNs$ , welche durch eine große Wärmetönung charakterisiert ist. Zur Aufklärung der beiden mittleren Haltepunkte ist auch das System  $NH_4CNs-CS(NH_2)_2$  untersucht worden. Das Schmelzdiagramm besitzt ein Eutektikum bei 100° (30 Mol.-%  $NH_4CNs$ ) und weist ebenfalls die beiden Haltepunkte 120° und 90° auf, was auf die richtige Deutung derselben hinweist. — 3.  $RbCNs-KCNs$ ; gibt ebenfalls eine ununterbrochene Reihe fester Lsgg. mit einem Minimum der Schmelzpunktskurve, entsprechend dem dritten Typus fester Lsgg. nach ROOZEBOOM. 4.  $KCl-KJ$  ebenfalls nur feste Lsgg. Bei 10—70 Mol.-%  $KJ$  werden Haltepunkte beobachtet entsprechend dem Zerfall der festen Lsgg.; die B. derselben wird auch nachgewiesen durch Best. der Lösungswärmen der Mischungen beider Salze einerseits und der rasch abgekühlten Schmelzen andererseits, wobei sich ein Unterschied bis 12,5% ergibt. Die rasch gekühlten Schmelzen verändern sich im Laufe von 4 Wochen, indem die festen Lsgg. zerfallen und dann die Lösungswärmen der Komponenten ergeben. 5.  $KBr-KCl$  u.  $KBr-KJ$ ; beide Systeme geben eine ununterbrochene Reihe fester Lsgg. (vgl. RUFF u. PLATO, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 2357; C. 1903. II. 413) mit einem Minimum der Schmelztemp. bei 589° (50 Mol.-%  $KBr$ ). Die gebildeten festen Lsgg. sind wesentlich stabiler als bei  $KCl-KJ$ , eine Schmelze mit 50%  $KJ$  und 50%  $KBr$  ergab erst nach 1½ Monaten dieselbe Wärmetönung wie das Gemisch der beiden Salze, die anfangs durchsichtige Schmelze wurde allmählich trübe.



Die Fließdrucke isomorpher Salzgemische. Die Resultate, zu welchen Vf. gelangt, lassen sich folgendermaßen wiedergeben: Die Veränderung der Härte fester Lsgg. vom Typus  $AB^{\circ-\infty}$  wird durch eine ununterbrochene Kurve mit einem Maximum dargestellt. Bei Schmelzen mechanischer Gemenge beider Komponenten ist die Härte eine lineare Funktion ihrer Zus. 1. Das System KBr-KCl und KBr-KJ besitzt je ein Maximum des Fließdruckes bei 40, resp. 60 Mol.-% KBr. 2. Im System KCl-KJ sind scheinbar zwei Maxima des Fließdruckes, bei 10 u. 90 Mol.-% KJ, entsprechend der Stabilität der festen Lsgg. (s. o.) zu beobachten (vgl. Fig. 17).

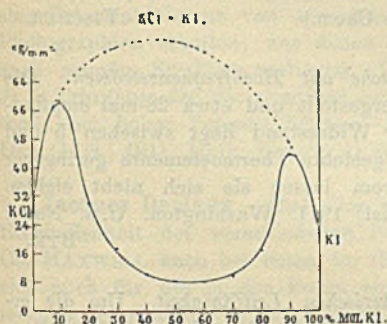


Fig. 17.

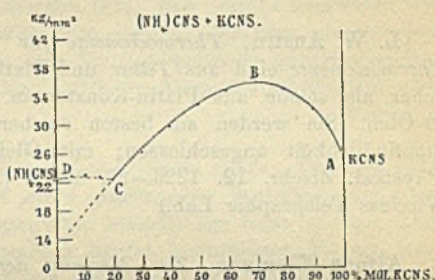


Fig. 18.

Das Minimum liegt tiefer als der Fließdruck des einzelnen Komponenten. Ein mechanisches Gemisch beider Komponenten mit 50 Mol.-% KJ u. KCl ergibt denselben Fließdruck wie die Schmelze. 3. Für das System KCNS- $\text{NH}_4\text{CNS}$  besteht die Fließdruckkurve aus zwei Zweigen (vgl. Fig. 18),  $ABC$  u.  $CD$ , von welchen die erste ein Maximum bei 70% KCNS besitzt.  $CD$  wird durch die Anwesenheit der  $\gamma$ -Modifikation des  $\text{NH}_4\text{CNS}$  bedingt und entspricht einem mechanischen Gemisch des  $\gamma$ - $\text{NH}_4\text{CNS}$  in KCNS mit der Grenzkonzentration 20 Mol.-% KCNS.  $CBA$  entspricht den festen Lsgg. der  $\beta$ -Modifikationen beider Komponenten. Die B. der  $\gamma$ -Modifikation des  $\text{NH}_4\text{CNS}$  tritt auch durch die Veränderung der Farbe der Schmelze von Weiß in Graugrün hervor. 4. Das System RbCNS-KCNS besitzt ein Maximum des Fließdruckes bei 80 Mol.-% RbCNS. 5. KCNS-NaCNS. Der Fließdruck des KCNS wird durch NaCNS erniedrigt, bei 60 Mol.-% KCNS ist ein Minimum und bei 80 Mol.-% KCNS ein Maximum. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 1364—92. 16/11. 1911. Petersburg. Chem. Lab. des Polyt. Inst.) FISCHER.

N. S. Kurnakow und I. B. Wrzesnewski, *Der einfachste Fall des Härte-diagrammes*. Ebenso wie Metalle, kristallisieren auch Salze aus dem Schmelzfluß, meistens in Form fester Lsgg. aus. Die Ausscheidung in reiner Form ist verhältnismäßig selten und unter den Haloidsalzen bildet das System KBr-KF ein solches Beispiel, wie es bereits PLATO (Ztschr. f. physik. Ch. 58. 364; C. 1907. I. 1096) gezeigt hat. Die Aufnahme des Schmelzdiagrammes dieser Systeme ergab für das System  $\text{KBr-KF}$  zwei Kurvenzweige und das Eutektikum bei  $580^\circ$  (40 Mol.-% KF). Schon bei der Zugabe von 3 Mol.-% des einen Salzes kann man einen eutektischen Haltepunkt konstatieren, was auf das Fehlen fester Lsgg. deutet. Im Einklang hiermit befinden sich auch die Resultate der Härteunters. an diesem System. Falls keine festen Lsgg. gebildet werden, muß die Härtekurve als gerade Linie zwischen den Härtepunkten des einzelnen Komponenten verlaufen. Die Arbeitsweise war die gleiche wie bei WRZESNEWSKI (s. vorst. Ref.). Bei Schmelzen mit mehr als

65 Mol.-% KF reichte der Druck der Presse nicht aus, um das Fließen zu bewirken, und hier wurde das Verhältnis zwischen dem Fließdruck und der Härtezahl nach BRINELL bestimmt, näheres vgl. KURNAKOW u. SHEMTSCHUSHNY (*Ztschr. f. anorg. Ch.* 67. 177; C. 1909. II. 1970).

Mol.-% KF . . . . .	0	5	10	20	30	40	55	65	90	100
Fließdruck in kg pro qmm	40,5	46	50,2	62	71,8	79	88	96,5	112	123,8

Die Veränderung des Fließdruckes ist proportional der Konzentration der einen Komponente. (*Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges.* 43. 1392—97. 16/11. [21/3.] 1911. Petersburg. Polytechn. Inst. Lab. f. allgemeine Chem.) FISCHER.

L. W. Austin, *Thermoelemente für Versuche mit Hochfrequenzströmen*. Die Thermoelemente sind aus Tellur und Platin hergestellt und etwa 28-mal empfindlicher als solche aus Platin-Konstantan. Ihr Widerstand liegt zwischen 5 und 50 Ohm. Sie werden am besten an bereits geeichte Thermoelemente geringerer Empfindlichkeit angeschlossen; mit Gleichstrom lassen sie sich nicht eichen. (*Physikal. Ztschr.* 12. 1226—27. 15/12. [August] 1911. Washington. U.S. Naval Wireless Telegraphic Lab.) BYK.

Alfons Klemenc, *Zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit*. Um die erforderliche Anfangskonzentration rasch u. mit hinreichender Genauigkeit festzustellen, schlägt der Vf. den folgenden Weg ein: Er nimmt becherförmige Gläschen von etwa 1—2 cm Höhe aus Jenaer Glas, welchen Nummern eingätzt werden, und welche leicht durch den Hals des Meßkolbens (aus Jenaer Glas, 100 ccm Inhalt) hindurch in diesen eingeführt werden können. Diese Meßkolben werden bis zur Marke mit Leitfähigkeitswasser gefüllt, in die tarierten Gläschen wird die Substanz in der berechneten Menge  $\frac{M}{10nV}$  abgewogen und mittels einer Hornpinzette in den Meßkolben eingeführt. Tritt langsam Lsg. ein, so wird der geöffnete Meßkolben etwa 5 Min. am Wasserbad erhitzt. Schließlich wird die Lsg. im Thermostaten auf die bestimmte Temp. abkühlen gelassen. Die Gläschen werden einmal mit W. längere Zeit ausgekocht, dann bei 100° getrocknet und in Wägegläschen mit eingeriebenen Glasstöpsel aufbewahrt. Die schon gebrauchten Gläschen werden mit einem geeigneten Lösungsmittel von der noch etwa anhaftenden Substanz befreit, mit W. gewaschen und bei 100° getrocknet. — Das Verf. ist namentlich für vergleichende Messungen der molekularen Leitfähigkeit sehr handlich. (*Chem.-Ztg.* 35. 1420. 23/12. 1911.) BLOCH.

C. W. Heaps, *Der Einfluß magnetischer Felder auf den Widerstand von Metallen*. Der Widerstand von Eisen u. Nickel nimmt in longitudinalen Feldern zu; er erreicht schließlich ein Maximum, wird aber nach Eintritt in dieses Maximum nicht mehr kleiner. Bei transversaler Magnetisierung dieser Metalle findet, wie schon GRUNMACH fand, anfangs eine Zunahme, dann, mit wachsendem Feld, eine Abnahme des Widerstandes statt. Beim Cadmium ist, wie es die DRUDESche Theorie verlangt, die Zunahme des Widerstandes für longitudinale u. transversale Felder annähernd der Feldstärke proportional; der transversale Effekt ist bedeutender. Heuslersche Legierung zeigt in longitudinalen u. transversalen Feldern eine Abnahme des Widerstandes. Da in diesem Falle nur Messungen in Feldern bis 10 000 C. G. S.-Einheiten angestellt werden konnten, so ist es möglich, daß bei longitudinaler Magnetisierung der Effekt sich einem Maximum nähert. — Die Ergebnisse dieser Arbeit lassen sich mit der Elektronentheorie der Leitung in Metallen

nur unbefriedigend vereinen. (Philos. Magazine [6] 22. 900—6. Dez. 1911. Palmer Phys. Lab. Princeton Lab.)

BUGGE.

Chas. T. Knipp, *Strahlen positiver Elektrizität von der Wehneltkathode. Vorläufige Note.* Der Vf. untersuchte die *Kanalstrahlen*, die man mit einer Wehneltkathode (einer heißen Calciumoxydkathode) erhält. Die Geschwindigkeit der Träger der positiven Elektrizität reicht in diesem Fall nicht aus, um beim Auffallen auf eine photographische Platte Eindrücke zu erzeugen. Man kann aber die Bewegung dieser sich langsam bewegenden Teilchen nach Wunsch beschleunigen, wenn man eine Potentialdifferenz von mindestens 500 Volt pro cm anwendet. Man kann so Photographien erhalten, aus denen sich ersehen läßt, daß sowohl sekundäre wie auch primäre Strahlen vorliegen. Der Wert von  $e/m$  ist derselbe wie der von J. J. THOMSON für die positiven Strahlen aus der gewöhnlichen perforierten Kathode bei hoher Potentialdifferenz erhaltene. (Philos. Magazine [6] 22. 926—33. Dez. [17/8.] 1911. Univ. Illinois, U. S. A.)

BUGGE.

Jacques Duclaux, *Absorption von Gasen durch poröse Stoffe.* Die ungleiche Beschaffenheit der verschiedenen Punkte eines gasförmigen Systemes, die nach CL. MAXWELL auch bei einem im Gleichgewichte befindlichen Gase vorliegt, läßt sich auch für die in den Poren eines porösen Stoffes befindlichen kleinen Gasmengen annehmen. Vf. hat durch die Verschiedenheiten des Druckes und der Temp. der kleinen Gasmengen in den Poren früher (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1176; C. 1911. II. 8) die *katalytische Wrkg. der porösen Stoffe* zu erklären gesucht und will dies nun in ähnlicher Weise bei der Absorption von Gasen durch derartige Stoffe tun. Wenn in einem porösen Stoffe auch die Poren von gleicher Größe sind, so werden sie doch nicht in demselben Zustande sein, da die einen leer sein, die anderen mehrere Moleküle Gas enthalten werden, u. überdies können diese kleinen Gasmengen heiß oder kalt sein. Es wird die Annahme gemacht, daß die Wände der Poren ohne Einw. auf die Gasmoleküle sind, so daß der Druck in einer Pore, die  $n$ -mal größer ist als eine andere und  $n p$ -Moleküle enthält, derselbe ist wie in jeder anderen Pore mit  $p$ -Molekülen. Wenn nun im Mittel auf jede Pore ein Gasmolekül kommt, so wird doch nicht jede Pore ein solches enthalten, sondern eine gewisse Anzahl wird leer sein, ein Teil wird 1, 2, 3 usw. Moleküle enthalten, und die Verteilung wird nach den Gesetzen der Wahrscheinlichkeitsrechnung erfolgen. Bei idealen Gasen wird in jedem Augenblicke im Mittel jede Pore ein Molekül enthalten, bei nichtidealen Gasen aber, die dem MARIOTTESchen Gesetze nur angenähert folgen, wird im Mittel auf jede Pore mehr als ein Gasmolekül entfallen, so daß also Absorption stattfindet. Als *Absorptionskoeffizient* wird das Verhältnis der Anzahl der wirklichen Gasmoleküle, welche eine Pore enthält, zu derjenigen der idealen, welche unter denselben Bedingungen darin enthalten sein würden, bezeichnet. Der Absorptionskoeffizient hängt von der Porengröße ab und ist um so größer, je kleiner die Poren. Je tiefer ferner die Temp. der Gasmoleküle in einer Pore ist, desto größer ist die Abweichung vom MARIOTTESchen Gesetz u. desto größer auch die Absorption. Dabei überwiegt der Einfluß der kalten Poren denjenigen der heißen. Die chemische Natur und die Atomizität der Gasmoleküle ist bei der Absorption von untergeordneter Bedeutung. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 1217—20. [11/12.\* 1911.]

MEYER.

Otto Stuhlmann, *Der Unterschied im photoelektrischen Effekt von eintretendem und ausfallendem Licht.* (Vgl. Philos. Magazine [6] 20. 331; C. 1910. II. 714.) Wenn ultraviolette Licht auf ein Platinblättchen fällt, das so dünn ist, daß seine Absorption vernachlässigt werden kann, so ist, wie der Vf. gezeigt hat,

der von dem austretenden Strahl verursachte *photoelektrische Effekt* größer als der von dem einfallenden Strahl veranlaßte. Der Vf. ermittelte nach der früher von ihm benutzten Methode das Verhältnis der photoelektrischen Effekte für einfallendes und austretendes ultraviolettes Licht (als Quelle diente ein Eisenbogen) für folgende Metalle: *Magnesium, Kupfer, Zink, Silber, Zinn, Platin, Blei* und *Eisen*. Verss. mit Selen, Arsen und Kohlenstoff ergaben unbefriedigende Resultate. Bei allen untersuchten Metallen fand sich das früher gefundene Resultat bestätigt: in dem Maße, in dem die Dicke des Metallfilms abnimmt, wird die Wrkg. des austretenden Strahls vorherrschender, bis eine gewisse Dicke erreicht wird, bei der das Verhältnis von „austretendem Effekt“ zu „einfallendem Effekt“ einen konstanten Wert annimmt. Mit steigendem At.-Gew. der Metalle läßt sich ein periodisches Anwachsen des Verhältnisses beobachten. Die vorliegenden Ergebnisse scheinen für die Annahme eines korpuskularen Charakters der ultravioletten Strahlung zu sprechen, wie sie von BRAGG aus ähnlichen Gründen auch für die  $\gamma$ - u. X-Strahlen hergeleitet worden ist. (Philos. Magazine [6] 22. 854—64. Dez. 1911. Palmer Phys. Lab. Princeton, U. S. A.)

BUGGE.

G. Reboul, *Photographische Eindrücke auf Kupfer*. (Vgl. S. 66.) Lichtempfindliche *Halogenkupferplatten* werden hergestellt, indem man möglichst gut gereinigte Kupferplatten mit Chlor- oder Bromdämpfen behandelt. Die Empfindlichkeit dieser Platten ist etwas schwächer als die von Silbercitratpapier. Sie hängt wesentlich von der Dicke der Oberflächenschicht des gebildeten Salzes ab. Die durch die Bestrahlung mit dem Salz vorgegangene Veränderung ist nicht stabil; das photographische Bild verwischt sich allmählich, wenn man die Platte einige Zeit im Dunkeln läßt. Dieser Rückgang des Bildes ist nicht auf eine Oxydation unter dem Einfluß des Luftsauerstoffs zurückzuführen, da er auch bei Platten eintritt, die mit Firnis überzogen sind. Wahrscheinlich findet eine Weiterchlorierung des unter dem Einfluß des Lichtes zunächst gebildeten Subchlorürs auf Kosten der tiefer liegenden, vom Licht nicht getroffenen Teile des Salzes statt. Als Fixiermittel eignen sich sehr verd. Gold- und Silbersalzlsgg. in Ggw. von Thiosulfat. Auf den belichteten Stellen scheidet sich dann ein brauner, bezw. violetter Nd. ab, während das Thiosulfat die unbelichteten Teile des Salzes verschwinden läßt. Die das Bild bildende, pulverige Abscheidung auf der Platte muß mit Kollodium oder Gelatine befestigt werden. Die so erhaltenen Bilder ähneln Daguerreotypen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 1215—17. [11/12.\* 1911.]

BUGGE.

A. Gehrts, *Reflexion und Sekundärstrahlung lichtelektrisch ausgelöster Kathodenstrahlen*. Der Vf. setzt die Unterss. LENARDS u. O. v. BAEYERS über den in der Überschrift genannten Gegenstand fort und kommt mittels einer im Referat nicht näher zu beschreibenden Versuchsanordnung zu folgenden Resultaten: Für niedrige *Geschwindigkeiten* der lichtelektrisch ausgel. Primärstrahlen wurde bei ihrem Auftreffen auf verschiedene Materialien eine reflektierte Strahlung nachgewiesen, über die sich bei einer bestimmten Primärgeschwindigkeit eine plötzlich einsetzende Sekundärstrahlung lagert. Die Geschwindigkeit der Sekundärstrahlung wächst mit der der Primärstrahlung, bleibt aber immer um eine konstante Differenz hinter dieser zurück; die Geschwindigkeit der reflektierten Strahlung wächst dagegen nur bis zu einem konstanten Wert. (Ann. der Physik [4] 36. 995—1026. 21/12. [1/10.] 1911. Berlin. Physik. Inst. d. Univ.)

SACKUR.

H. A. Bumstead, *Über die Elektronenemission von Metallen unter dem Einfluß von  $\alpha$ -Strahlen*. Die Emission von Elektronen durch Gold- u. Aluminiumblättchen unter dem Einfluß von  $\alpha$ -Strahlen (sekundäre  $\delta$ -Strahlung) variiert mit der Ge-

schwindigkeit der  $\alpha$ -Strahlen in einer ganz analogen Weise wie die von  $\alpha$ -Strahlen in Gasen erzeugte Ionisation: Die Emission nimmt zunächst zu und dann rapide ab, und die Kurven, die man erhält, zeigen die zuerst von BRAGG erhaltenen charakteristischen Merkmale der Ionisationskurven in Gasen. Angesichts der Unähnlichkeit der Ionisationskurven für verschiedene Gase ist es auffällig, daß die für Gold und Aluminium erhaltenen Kurven sich sehr ähneln; es muß daher noch genauer festgestellt werden, ob die beobachteten Erscheinungen auch tatsächlich auf die *Metalle* selbst zurückzuführen sind; es wäre möglich, daß in beiden Fällen eine Schicht adsorbierten Gases die Ursache wäre. (Philos. Magazine [6] 22. 907 bis 922. Dez. [Aug.] 1911; Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 32. 403—17. Sloane Lab. YALE Univ.)

BUGGE.

**G. v. Hevesy**, *Über den Nachweis der Aktiniumemanation in aktiniumhaltigen Mineralien*. Nach BOLTWOOD läßt sich in der durch Lsgg. von Uranmineralien streichenden Luft keine Aktiniumemanation nachweisen, obgleich die dem Aktinium zukommende Aktivität etwa  $\frac{1}{4}$  der gesamten Uranaktivität ausmacht u. die Abgabe von Emanation durch die feste pulverisierte Substanz sich leicht nachweisen läßt. Dies liegt, wie Vf. zeigt, an dem raschen Zerfall der Emanation (Halbwertszeit 3,9 Sekunden). Der Nachweis wird möglich, wenn man den Raum zwischen dem Waschfläschchen, das die aktiniumhaltige Pechblendelsg. enthält, u. den Emanationselektroskop möglichst klein wählt und ihn mit W. füllt, durch welches die Emanation als schmaler Zylinder und nicht als Wirbel streicht, welches letztere Bewegung mehr Zeit erfordert, was den Verlust durch Absorption im W. überkompensiert. Die Geschwindigkeit des Abfalles der Aktivität im Elektroskop gestattet, die Aktiniumemanation von den langlebigeren des Thoriums u. Radiums zu unterscheiden. Nach einer halben Minute waren noch 16% der Aktivität vorhanden, während sich aus der Halbwertszeit 18% berechnet. (Physikal. Ztschr. 12. 1213—14. 15/12. [14/11.] 1911.)

BYK.

**G. v. Hevesy**, *Über die Löslichkeit von Aktiniumemanation in Flüssigkeiten und Kohle* (vgl. vorst. Ref.). Es wurde eine Strömungsmethode ausgearbeitet, welche gestattet, die Verteilung eines kurzlebigen Gases zwischen einer Gas- und einer Flüssigkeitsphase zu ermitteln. Mit Hilfe dieser Methode wurde die Löslichkeit der Aktiniumemanation in gesättigter w. KCl-Lsg., W.,  $H_2SO_4$ , A., Amylalkohol, Aceton, Benzaldehyd, Bzl., Toluol, Petroleum und  $CS_2$  ermittelt. Die Lösungsfähigkeit der Fl. für Aktiniumemanation nimmt in der angegebenen Reihenfolge zu. Letztere deckt sich mit der für Radium- und Thoriumemanation gefundenen, woraus auf die nahe chemische Verwandtschaft der drei Emanationen geschlossen wird. Der Verteilungskoeffizient der Aktiniumemanation zwischen W. und Luft bei Zimmertemp. beträgt 2, ist demnach größer als der für Th-Emanation gefundene, der 1, und der für Ra-Emanation, der 0,3 beträgt. Ähnlich wie für Ra- und Th-Emanation ist der Verteilungskoeffizient der Aktiniumemanation zwischen Cocosnußkohle und Luft bereits bei Zimmertemp. ein sehr hoher; seine untere Grenze wurde zu 20 ermittelt. (Physikal. Ztschr. 12. 1214—24. 15/12. [14/11.] 1911.) BYK.

**R. Rossi**, *Über eine Beziehung zwischen den Atomvolumina und den Spektren der Elemente*. Von den neueren Theorien zur Erklärung des Ursprungs der Serienlinien in Spektren stimmt die von RITZ gegebene am besten mit den experimentell gefundenen Tatsachen überein (vgl. Ann. der Physik [4] 25. 660; C. 1908. I. 1600). Der Vf. zeigt, daß die Konstante a der RITZschen Formel (= Verhältnis des Abstandes eines Elektrons von dem nächsten Magnetpol zur Länge eines Elementar-

magneten) als eine Funktion des Atomvolumens ausgedrückt werden kann. (Philos. Magazine [6] 22. 922—25. Dez. [Okt.] 1911. Manchester. Univ.) BUGGE.

**Carl Hering**, Vereinfachung einiger thermischer Rechnungen durch Anwendung des thermischen Ohms. (Vgl. Journ. Franklin Inst. 171. 129—49; C. 1911. I. 1023.) Es wird auf die Notwendigkeit hingewiesen, die physikalischen Maßeinheiten noch rationeller wie bisher auszubauen. Für Wärmeleitung und -strahlung wird der Begriff des *thermischen Widerstandes* eingeführt, der sich mit Hilfe des *thermischen Ohmschen Gesetzes*:  $W = \frac{T}{R}$  definieren läßt, wenn  $T$  der Temperaturfall,  $W$  der Wärmestrom und  $R$  der thermische Widerstand ist. Die Benutzung des Begriffes des thermischen Widerstandes soll Berechnungen von Wärmeleitfähigkeitsproblemen erleichtern. (Journ. Franklin Inst. 172. 569—78. Dezember 1911.) MEYER.

**Charles L. Lindemann**, Über die Temperaturabhängigkeit des thermischen Ausdehnungskoeffizienten. Nach GRÜNEISEN folgt aus dem NERNSTschen Wärmetheorem, daß bei einatomigen Substanzen der Quotient des thermischen Ausdehnungskoeffizienten durch die spezifische Wärme unabhängig von der Temp. sein muß, sofern sich, wie NERNST und F. A. LINDEMANN gezeigt haben, die spezifische Wärme in der Form darstellen läßt:  $C_p = F\left(\frac{T}{\nu}\right)$  und  $\frac{dv}{dT}$  von der Temp. unabhängig ist. Wegen der erforderlichen Verwendung von fl.  $H_2$  wurde eine Anordnung zur Messung des Ausdehnungskoeffizienten mit möglichst kleinem Kühlbad getroffen. Es wird dabei nur die Differenz der Ausdehnung der Substanz und von Quarz gemessen. Letztere läßt sich indes wegen ihrer Kleinheit vernachlässigen. Aluminium, Kupfer, Zink, Silber und Blei wurden untersucht, da der Verlauf ihrer Atomwärmen besonders genau bestimmt ist. Es wurde die Ausdehnung in den Intervallen Zimmertemp., fl. Luft und fl.  $H_2$  gemessen. Die Resultate dürften auf einige % genau sein. Eine Tabelle zeigt, daß die Beziehung von GRÜNEISEN im großen und ganzen zutrifft. Die Übereinstimmung bei Al ist besonders beweisend, da hier  $C_p$  in dem in Betracht kommenden Temperaturintervall auf  $\frac{1}{4}$  seines n. Wertes fällt. (Physikal. Ztschr. 12. 1197—99. 15/12. [26/10.] 1911. Berlin. Physik.-chem. Inst. d. Univ.) BYK.

**P. Villard und H. Abraham**, Messungen von Explosionspotentialen zwischen 20000 und 300000 Volt. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1134; C. 1911. II. 2.) Für eine gegebene Länge des Funkens kann die Explosionspotentialdifferenz, besonders bei hohen Spannungen, sehr variieren, je nach dem Unterschied zwischen dem Potential des Bodens und dem Potential einer der beiden Elektroden. Zwischen ebenen Elektroden und oberhalb 30000 Volt ist das Explosionspotential eine lineare Funktion des Elektrodenabstandes. Um einen in Luft im gleichförmigen Feld übergehenden nicht allzu langen Funken um 1 cm zu verlängern, muß die zwischen den Elektroden bestehende Potentialdifferenz um 26200 Volt gesteigert werden. Als praktische Regel ergibt sich: Zwischen gleichen sphärischen Elektroden, die auf symmetrische Potentiale gebracht werden, und für Funkenlängen unterhalb des Elektrodenradius, ist das Explosionspotential deutlich unabhängig von diesem Elektrodenabstand; es wird ebenso wie bei ebenen Elektroden, in Volt, ausgedrückt durch die Formel  $V = 5200 + 26000 x$ . (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 1200—4. [11/12.\* 1911.]) BUGGE.

**M. A. Rosanoff**, Die Dampfdrucke von flüssigen Gemischen und die fraktionierte Destillation. Das schon früher (Ztschr. f. physik. Ch. 68. 641—83; C. 1910. I.

986) veröffentlichte Verf. zur *Bestimmung der Partialdrucke in binären Gemischen* wird noch einmal beschrieben und mit den Gleichungen erläutert, die eine Beziehung zwischen den Partialdrucken, dem Mischungsverhältnis und den Dampfdrucken der reinen Komponenten ergeben. Für ein Gemisch von Benzol u. Tetrachlorkohlenstoff, welches bei 760 mm siedet, ergab sich neben der Gleichung:  $p_1 + p_2 = \pi$ , wo  $p_1$  und  $p_2$  die Partialdrucke und  $\pi$  der Gesamtdruck ist, die Beziehung:

$$\lg \frac{p_1 (1-x)}{p_2 \cdot x} = 0,097291 + 0,22284 \left[ (1-x) - \frac{1}{2} \right] - 0,15975 \left[ (1-x)^2 - \frac{1}{3} \right] + 0,14883 \left[ (1-x)^3 - \frac{1}{4} \right].$$

Um die *Partialdrucke einer binären Mischung schnell u. bequem zu bestimmen*, destilliert man aus gleichen Quantitäten derselben Mischung 1, 2, 3 usw. g ab u. stellt die Zus. dieser Destillate fest. Die Extrapolation auf eine unendlich kleine Destillatmenge ergibt dann die Zus. des Dampfes u. das Verhältnis der gesuchten Partialdrucke, deren Summe bekannt ist.

Es wird ferner eine neue *Beziehung zwischen dem Gesamtdruck  $\pi$  über einer binären Mischung und den Partialdrucken  $p_1$  und  $p_2$*  abgeleitet:

$$\frac{d\pi}{dx} = \frac{P_1 - P_2}{\lg P_1 - \lg P_2} \cdot \lg \frac{p_1 (1-x)}{p_2 \cdot x}.$$

Mit Hilfe dieser Gleichung wird dann das *Problem der fraktionierten Destillation* zu lösen gesucht, das folgendermaßen ausgedrückt wird: Es ist eine binäre Mischung gegeben, die 100  $x_0$  Mol.-% der einen Komponente enthält. Wieviel Gewichts-% der Gesamtmenge müssen abdestilliert werden, damit die Zus. von 100  $x_0$  auf 100  $x$  steigt. Dazu ist nur die Kenntnis des Gesamtdruckes bei verschiedenen Temp. erforderlich, die von denen während der Dest. beobachteten nicht merklich abweichen. Setzt man:  $\frac{P_1 - P_2}{\lg P_1 - \lg P_2} = \frac{1}{S}$ , so erhält man schließlich:

$$\lg \frac{\xi}{\xi_0} = \int_{x_0}^x \frac{e^{\frac{S d\pi}{dx}}}{\left( e^{\frac{S d\pi}{dx}} - 1 \right) (1-x)x} \cdot dx \quad \text{und:}$$

$$\lg \frac{\eta}{\eta_0} = \int_{x_0}^x \frac{dx}{\left( e^{\frac{S d\pi}{dx}} - 1 \right) (1-x)x},$$

wo  $\xi_0$  und  $\eta_0$  die ursprünglichen Gewichtsmengen der beiden Komponenten in der Fl.,  $\xi$  und  $\eta$  dieselben nach einer Dest. sind. Wenn sich der Gesamtdruck und die Partialdrucke mit der Zus. linear ändern, dann vereinfachen sich diese Gleichungen zu der BROWNSchen Beziehung:  $\frac{d \lg \xi}{d \lg \eta} = \frac{P_1}{P_2}$ . (Journ. Franklin Inst. 172. 527—44. Dezember 1911. CLARK Univ.) MEYER.

G. S. Forbes, *Vorlesungsversuch über naszierenden Wasserstoff*. Vf. beschreibt einen praktischen Versuch, um zu zeigen, daß sich *naszierender Wasserstoff* an der Oberfläche des Metalls bildet. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 1965—66. Dez. 1911.) STEINHORST.

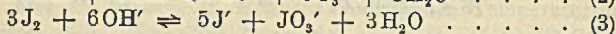
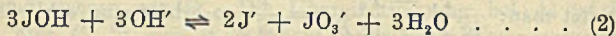
## Anorganische Chemie.

Chr. Ries, *Der Spannungseffekt am Selen und Antimonit*. Nach neueren Unterss. von LUTERBACHER (Ann. der Physik [4] 33. 1392; C. 1911. I. 286) ist der Dunkelwiderstand einer Selenzelle bei hoher EMK. kleiner als bei niedriger. Außerdem nimmt die Leitfähigkeit bei konstanter EMK. zeitlich bis zu einem Maximum zu. Beide Erscheinungen finden sich nach F. M. JAEGER auch bei Antimonit (Ztschr. f. Krystallogr. 44. 45; C. 1908. I. 4). Der Vf. hat diese Erscheinungen eingehend untersucht und bestätigt. Besondere Verss. zeigten, daß die Änderung der Leitfähigkeit nicht auf Veränderungen an den Elektroden zurückgeführt werden können, sondern daß tatsächlich eine Widerstandsänderung des Selens etc. vorliegt. Außerdem wurden sogen. anomale Zellen gefunden, bei denen im Gegensatz zu den normalen die Leitfähigkeit bei längerem Strom erst rasch, dann langsam abnimmt. Ein weiterer Rückgang findet statt, wenn man die EMK. vorübergehend erhöht. Als Ursache der anomalen Erscheinung wurde die Feuchtigkeit erkannt. Der normale Spannungseffekt nimmt bei wachsender Temp. bei einigen Zellen zu, bei anderen ab; die Erscheinungen scheinen sehr kompliziert zu sein. (Ann. der Physik [4] 36. 1055—65. 21/12. [16/10.] 1911. München.) SACKUR.

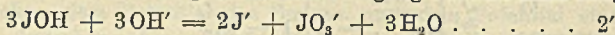
Anton Skrabal, *Zur Kenntnis der unterhalogenigen Säuren und der Hypohalogenite*. V. Die Kinetik der Jodatbildung aus Jod und Hydroxyllion. (Vgl. Monatshefte f. Chemie 32. 167. 185; C. 1911. I. 1624. 1625; Ztschr. f. Elektrochem. 17. 665; C. 1911. II. 927.) In Lsgg., die Jod und Hydroxyllion enthalten, stellt sich mit relativ großer Geschwindigkeit das „Jod-Hypoioditgleichgewicht“



ein; dieses ist zeitlich instabil, denn weder  $J_2$  noch  $JOH$  kann neben Hydroxyllion bestehen, ohne der Umwandlung in Jodat zu unterliegen:



Im Gegensatz zu dem raschen Vorgang 1 verlaufen die Rkk. 2 u. 3 mit bequem meßbarer Geschwindigkeit. In entsprechend stark alkal. Lsgg. ist die Jodatbildung nach 2 und 3 praktisch vollständig; bei geringer Hydroxyllionkonzentration führen die beiden Rkk. zu einem meßbaren Gleichgewicht. Wählt man in den Jodbleichlaugen die Konz. von Jodion klein und die von OH-Ion entsprechend groß, so wird das Gleichgewicht 1 rechtsseitig u. als Bruttovorgang verläuft dann lediglich die Rk.:



Diese gehorcht dem Zeitgesetz:

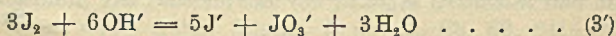
$$\frac{-d[JOH]}{dt} = \frac{[J']}{[OH']} \cdot K_a [JOH]^2 \dots \dots (A)$$

Elektrolyte beschleunigen den Vorgang nach der empirischen Formel:

$$\frac{-d[JOH]}{dt} = \frac{\{[J'] + e[E]\}}{[OH']} \cdot K_a [JOH]^2 \dots \dots (A')$$

Der Temperaturkoeffizient von A ist 2,1.

Wählt man die Konz. von Jodion groß und die von OH-Ion klein, so wird das Gleichgewicht 1 linksseitig und als Bruttovorgang geht die Rk.:





vor sich. Derartige Gemische werden erhalten, wenn man zu einer Alkalilauge einen größeren Überschuß an J oder Jod-Jodkalium setzt. Die Geschwindigkeit der Rk. 3' sollte bei konstanter Jodion- und kleiner, aber konstanter Hydroxylionkonz. verfolgt werden. Es wurden Lsgg. von J u. überschüssigem KJ mit Lsgg. zusammengebracht, die entweder überschüssiges Alkalihydroxyd oder hinreichende Mengen der Salze  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$ , bezw.  $\text{Na}_3\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$  enthielten. Sorgt man durch geeignete Wahl der einzelnen Konz. für den praktisch vollständigen Ablauf der Jodatbildung, so liegen die einfachsten Versuchsbedingungen vor; trotzdem erwies sich die Aufgabe, das Zeitgesetz der Rk. 3': 
$$\frac{-d[\text{J}_3']}{d\vartheta} = \frac{[\text{OH}']^2}{[\text{J}']^2} K[\text{J}_3']^2,$$
 aufzudecken, als sehr schwierig und verwickelt und erforderte die Anstellung von 150 Zeitversuchsreihen.

Den Verss. liegt die kinetische Methode von HARCOURT und ESSON zugrunde. Als die mit der Zeit veränderliche Größe fungiert die Trijodionkonz., welche nach der Methode von PENOT-MOHR ermittelt wurde. Daß der Gehalt der untersuchten Reaktionsgemische an JOH praktisch = 0 war, ließ sich durch die qualitative „Jodkaliumprobe“ zeigen. Man überschichtet einige Krystalle KJ vorsichtig mit einer Probe des Reaktionsgemisches; bei Ggw. von JOH reagiert dieses nach Gleichgewicht 1 mit dem sich rasch lösenden KJ unter sofortiger B. weiteren Jods, bezw. Trijodions, wodurch die untere Schicht der Fl. dunkler als die obere wird. Die Probe erfordert rasches Beobachten, da sonst zufolge der geringeren Jodionkonz. in der oberen Schicht die Jodatbildung und damit das Verschwinden von Trijodion sehr viel rascher vorwärtsschreitet als in der unteren Schicht und dadurch einen Gehalt von JOH vortäuscht.

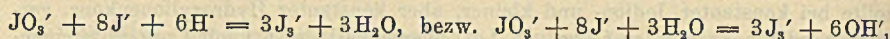
Die Zeitverss. ergaben zunächst in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von FORSTER (Journ. of Physikal Chem. 7. 640; C. 1904. I. 1392), daß die Jodatbildung durch OH-Ion beschleunigt und durch Jodion vergrößert wird, daß also obige Zeitgleichung, in welcher x, y und z positive Zahlen sind, zu Recht besteht. Elektrolyte wirken hemmend u. Temperaturerhöhung außerordentlich fördernd auf die Jodatbildung. Die Werte von x, y und z erwiesen sich als von den Versuchsbedingungen abhängig. Bei relativ großem  $[\text{OH}']$  und kleinem  $[\text{J}']$  wurde  $z = 2$ , bei kleinem  $[\text{OH}']$  und großem  $[\text{J}']$  wurde  $z = 3$  gefunden und hieraus auf das Bestehen zweier Zeitgesetze, nach welchen die Jodatbildung je nach den Versuchsbedingungen verläuft, geschlossen:

$$\frac{-d[\text{J}_3']}{d\vartheta} = 2 \frac{[\text{OH}']^2 [\text{J}_3']}{[\text{J}']^2} \dots \dots \dots \text{(B)}$$

$$\frac{-d[\text{J}_3']}{d\vartheta} = 1,5 \cdot 10^{11} \frac{[\text{OH}']^4 [\text{J}_3']^3}{[\text{J}']^8} \dots \dots \dots \text{(C)}$$

Das Zeitgesetz B hat für große Geschwindigkeiten, das Zeitgesetz C für kleine Geschwindigkeiten Gültigkeit; bei mittleren Geschwindigkeiten geht die Jodatbildung zu einem Bruchteil nach B, zum andern nach C vor sich. Alle Momente, welche die Geschwindigkeit erhöhen, führen den Verlauf nach Zeitgesetz B, alle hemmend wirkenden Momente den Verlauf nach Gesetz C herbei. Zeitgesetz B wurde nach HARCOURT und ESSON ermittelt. Die Rk., die zufolge ihres raschen Verlaufes an der Grenze der Meßbarkeit liegt, wurde in einer  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ - $\text{NaHCO}_3$ -Lsg. gemessen. Ihr Temperaturkoeffizient ist 6. — Zeitgesetz C wurde in einer Carbonat-Bicarbonatlsg. nach der Methode der konstanten Geschwindigkeit ermittelt. Die Rk. ist 13. Ordnung, ihr Temperaturkoeffizient ist 23; letzterer, sowie die Reaktionsordnung sind demnach ganz außergewöhnlich hoch. Dem Zeitgesetz C gehorchenden Rkk. liegen zufolge ihrer Langsamkeit hart an der Grenze der Meßbarkeit.

Die Rk. der Jodabildung nach Zeitgesetz C steht in naher Beziehung zur inversen Rk. des Jodatzerfalles nach:

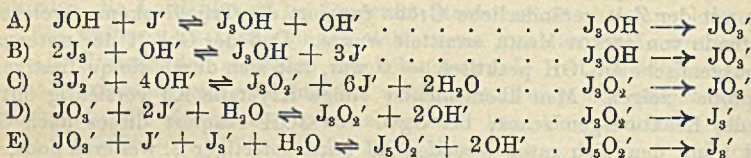


für welche Rkk. in einer Essigsäure-Acetatlg. die Zeitgesetze:

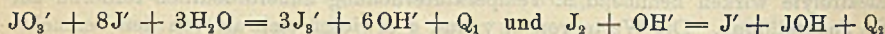
$$\frac{-d[\text{JO}_3']}{d\mathcal{G}} = 2 \cdot 10^{-18} \cdot \frac{[\text{JO}_3'] [\text{J}]^2}{[\text{OH}]} \dots \dots \dots \text{(D)}$$

$$\frac{-d[\text{JO}_3']}{d\mathcal{G}} = 0,7 \cdot 10^{-18} \cdot \frac{[\text{JO}_3'] [\text{J}] [\text{J}_3']}{[\text{OH}]} \dots \dots \dots \text{(E)}$$

und der Temperaturkoeffizient 1,4 gefunden wurden. — Die Zeitgesetze A bis E machen für die zugehörigen Rkk. folgende Reaktionswege äußerst wahrscheinlich:



Die Stoffe  $\text{J}_3\text{OH}$ , bzw.  $\text{J}_3\text{O}_2'$  und  $\text{J}_3\text{O}'$  sind analog den Polyjodiden als lockere Verbb. von J mit JOH, bzw.  $\text{JO}_2'$ , dem Anion der jodigen Säure, aufzufassen. Sie entstehen nach sich sehr rasch einstellenden Gleichgewichten und ihr weiterer zu  $\text{JO}_3'$ , bzw.  $\text{J}_3'$  führender Zerfall ist für die einzelnen Bruttovorgänge geschwindigkeitsbestimmend. Auf Grund der Zeitgesetze A bis E und der letzteren zugeordneten Reaktionsmechanismen konnten nach einem im Prinzip neuen Verf. aus den Geschwindigkeitskoeffizienten die Konstanten des Jod-Jodatgleichgewichtes und Jod-Hypoioditgleichgewichtes und aus den Temperaturkoeffizienten der Zeitgesetze die Wärmetönungen der Rkk.:



in guter Übereinstimmung mit den bekannten, auf anderem Wege ermittelten Werten berechnet werden.

Die Annahme einer Koexistenz der Zeitgesetze B und C, etwa nach folgender Gleichung des Gesamtvorganges:

$$v = \frac{-d[\text{J}_3']}{d\mathcal{G}} = \left( a \frac{[\text{OH}'] [\text{J}_3']^2}{[\text{J}]^3} \right)_b + \left( 1,5 \cdot 10^{11} \cdot \frac{[\text{OH}]^4 [\text{J}_3']^3}{[\text{J}]^6} \right)_c$$

widerspricht den Erfahrungen. Das allgemein gültige Zeitgesetz der Jodatbildung aus Jod ist eine Funktion der Geschwindigkeit und der beobachtete Zeitgesetzwechsel fällt wahrscheinlich unter das vom Vf. aufgestellte *Reguliergesetz* (Monatshefte f. Chemie 28. 370; C. 1907. II. 372; Ztschr. f. Elektrochem. 14. 529; C. 1908. II. 1147), dem gegenüber sich die bekannte „Reaktionsstufenregel“ als ein spezieller, sogar relativ selten zutreffender Grenzfall erweist. Das Reguliergesetz stellt einen Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeit eines Vorganges und der Stabilität der Reaktionsprodd. her, indem es besagt, daß bei geringer Geschwindigkeit stabilere, bei großer Geschwindigkeit weniger stabile Prodd. aus der Rk. hervorgehen. Ist einmal zufolge raschen Verlaufes ein weniger stabiles Prod. erreicht, so verläuft die weitere Rk. der B. des stabileren Prod. sehr gehemmt. Die Regulierung verhindert also nicht zu kleine, wohl aber zu große Geschwindigkeiten. (Monatshefte f. Chemie 32. 815—903. 11/11. [18/5.\*] 1911. Wien. Lab. f. analyt. Chemie d. Techn. Hochschule.)

HÖHN.

**Marcel Guichard**, *Bildung und Zersetzung der wasserfreien Körper; Fall des Jodsäureanhydrids*. Die Wrkg. der Hitze auf eine wasserhaltige Verb. äußert sich im allgemeinen in folgender Weise: 1. Austritt des gebundenen W. und Okklusion oder Adsorption eines Teiles dieses W. durch den wasserfreien Körper. — 2. Austritt des adsorbierten W. — 3. Zers. des wasserfreien Körpers und Okklusion oder Adsorption eines Teiles der gasförmigen Zersetzungsprodd. durch den festen Rückstand. — 4. Austritt der adsorbierten Substanzen. — Zur Darst. des völlig reinen, wasserfreien Körpers genügt es also nicht, das gebundene W. zu entfernen, sondern es muß auch möglich sein, das adsorbierte W. auszutreiben bei einer Temp., wo der wasserfreie Körper sich noch nicht zu zers. beginnt. Das Studium dieser Verhältnisse beim Jodsäureanhydrid hat ergeben, daß sich in 100 Stn. bei 205° 0,1, bei 228° 4, bei 233° 7, bei 259° 27 Hunderttausendstel des  $J_2O_5$  zers. Trocknet man also das  $J_2O_5$  z. B. 100 Stdn. im Vakuum bei Temp. bis zu 250°, so wird die Zers. nicht mehr als  $2^{-9}/_{10000}$  betragen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 1226—29. [11/12.\* 1911].) DÜSTERBEHN.

**R. W. Wood**, *Die Resonanzspektren des Joddampfes und ihre Vernichtung durch Gase der Heliumgruppe*. (Physikal. Ztschr. 12. 1204—11. — C. 1911. II. 1414.) BYK.

**C. Porlezza**, *Das Linienspektrum des Stickstoffs in einem Geißlerrohr* (vgl. S. 399). Es folgen die Wellenlängen des Linienspektrums von Stickstoff vom Blau bis zum Ultraviolett (4895—3134 Angströmeinheiten). Trotz des Quarzfensters und trotzdem man Wellen bis 2400 Angström noch hätte wahrnehmen müssen, wurde keinerlei Strahlung unter 3100 gefunden. Im Ultraviolett trat ein Teil des Bandenspektrums mit auf. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 20. II. 642—45. 3/12. 1911. Pisa. Univ.-Inst. f. allgemeine Chemie.) BYK.

**J. Zenneck und B. Strasser**, *Über die Zersetzung von  $NO_2$  im Glühstrom* (vgl. S. 201). Nähere Beschreibung der Versuchsanordnung. Aus einem Gefäß, in dem sich fl. reines  $N_2O_4$  befand, wurde das Gas im kontinuierlichen Strom durch eine Capillare und ein U-förmiges Entladungsrohr von etwa 5 mm lichter Weite mit Hilfe einer Gaedepumpe, der eine LEYBOLDsche Ölpumpe vorgeschaltet war, hindurchgesaugt. Durch Eintauchen des Vorratgefäßes in ein Dewargefäß mit verschiedenen Kühlflüssigkeiten konnte der Druck im Entladungsrohr geändert werden. Nach den Spektren der beschriebenen Einzelstadien zu urteilen, würde die Zers. von  $NO_2$  zu  $N_2$  und  $O_2$  auf dem Wege über  $N_2O_3$  und  $NO$  vor sich gehen. Das Spektrum von indissoziiertem  $N_2O_4$  wird bei  $-50^\circ$  aufgenommen und unterscheidet sich von dem  $NO_2$ -Spektrum dadurch, daß der kontinuierliche Grund gegenüber den Linien und Banden mehr hervortritt, und die Banden verwaschener sind. Hinter dem Entladungsrohr tritt noch ein mattgelbes Nachleuchten auf. Drei verschiedene Methoden zeigen, daß man starkes Nachleuchten im Stadium I ( $NO_2$ ) erhält, keines oder kein merkliches im Stadium II ( $N_2O_3$ ), besonders starkes im Stadium III ( $NO + O_2$ ) und besonders beim Übergang zum Stadium IV ( $N_2 + O_2$ ). Das Nachleuchten im Stadium IV ist um so schwächer, je weiter die betreffende Stelle vom Stadium III ist, je weiter also die Zers. des Gases zu  $N_2$  und  $O_2$  fortgeschritten ist. Das Spektrum des Nachleuchtens besteht unter den Versuchsbedingungen aus einem kontinuierlichen Grund im langwelligen Teil, während im Blau und Violett und in dem durch Flintglas durchgehenden Ultraviolett einzelne Linien, die mit Köpfen der  $N_2$ -Banden zusammenfallen, hervortreten. (Physikal. Ztschr. 12. 1201—4. 15/12. [27/11.] 1911. Ludwigshafen a. Rh. Physik. Lab. der Badischen Anilin- und Sodafabrik.) BYK.

Viktor Ehrlich und Franz Russ, *Über den Verlauf der Stickstoffoxydation bei elektrischen Entladungen in Gegenwart von Ozon*. Bei Einw. der stillen elektrischen Entladung auf ein abgeschlossenes, ruhendes Luftvolumen erfolgt zuerst eine starke Druckverminderung, die bald geringer, dann immer schwächer wird; plötzlich tritt unter Rotfärbung des Gases eine starke Druckzunahme ein, die immer weiter fortschreitet, bis der Anfangsdruck nahezu erreicht ist; dabei erscheint das Gas wieder farblos (Erscheinung von HAUTEFEUILLE u. CHAPPUIS, C. r. d. l'Acad. des sciences 92. 80). Es bilden sich durch die Entladung in Stickstoff-Sauerstoffgemischen zunächst Ozon und Stickoxyd nebeneinander; Stickoxyd wird zu Untersalpetersäure ( $\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$ ) und diese bei Ggw. von Ozon sofort wieder zu  $\text{N}_2\text{O}_5$  oxydiert. Während die Bldg. eines höheren Stickstoffoxyds (Y VON WARBURG u. LEITHÄUSER, Ann. der Physik [4] 23. 209; C. 1907. I. 1173) nur als nebensächliche Begleiterscheinung auftritt, entsteht noch Stickoxydul in merklicher Menge. Bei fortgesetzter Einw. der Entladung tritt bei einem von den Versuchsbedingungen abhängigen Zeitpunkt Zers. unter Rotfärbung des Gases ein, und man gelangt schließlich zu einem durch  $\text{NO}_2$  bestimmten Endzustand. Die Konz. an säurebildenden Stickstoffoxyden beträgt im Endzustand nur einen Bruchteil der zur Zeit der beginnenden Rotfärbung vorhandenen.

Die Vff. setzten, um den Reaktionsverlauf messend zu verfolgen, abgeschlossene Gasvolumina den Entladungen aus. Letztere wurden in Elektrisatoren aus Glas durchgeführt, die auf dem von W. SIEMENS angegebenen Prinzip beruhen. Als Flüssigkeitsbelegungen diente gewöhnlich 1%ig. Schwefelsäure. (Apparatur s. Original.) Der Reinigung u. Trocknung der Entladungsgefäße u. der eintretenden Gase wurde besondere Sorgfalt gewidmet, da schon geringfügige Mengen von  $\text{H}_2\text{O}$  u.  $\text{CO}_2$  Störungen verursachen. Die Luft trat zuerst durch  $\text{KOH}$  u. konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , gelangte dann in eine Flasche, deren Boden mit  $\text{P}_2\text{O}_5$  bedeckt war, und passierte vor dem Eintritt in das Siemensrohr noch ein Natronkalk- u. ein Phosphorpentoxydrohr.

Um bei der Best. der säurebildenden Stickstoffoxyde, die bei der stillen Entladung in Stickstoff-Sauerstoffgemischen entstehen, die Verlässlichkeit und die Fehlergrenzen der anzuwendenden analytischen Methode festzustellen, wurden in einer Reihe von Verss. gemessene Mengen  $\text{NO}$  im Siemensrohr mit Luft gemischt u. dann analytisch best. Bei Anwendung von  $\frac{1}{5}$ -n.,  $\frac{1}{10}$ -n. u. auch von  $\frac{1}{20}$ -n.  $\text{KOH}$  gelang es, in strömendem Gas Absorption von 95—98% der vorhandenen  $\text{NO}$ -Menge zu erlangen; der Verlust ist durch die Zers. der Nitrite bedingt. Vollständige Absorption gelingt dadurch, daß  $\text{HNO}_2$  im Entstehungszustand zu  $\text{HNO}_3$ , bzw.  $\text{NO}_2$  zu  $\text{N}_2\text{O}_5$  oxydiert wird. Bei Ggw. von Ozon erhält man vollkommene Absorption von  $\text{N}_2\text{O}_4$  in  $\text{KOH}$ . Von Wasserstoffperoxyd ergaben 0,3-, 0,6- und 1%ig. Lsgg. bei Anwendung von nur einer Vorlage unzureichende Oxydation; dagegen gelang bei Einschaltung von 2 mit 1%ig.  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lsg. beschickten Vorlagen oder einer mit  $1\frac{1}{2}$ %ig.  $\text{H}_2\text{O}_2$  beschickten vollständige Absorption. Bei Ggw. von überschüss. Ozon lassen sich nitrose Gase auch durch Wasser vollständig absorbieren. — Die Best. des Ozons erfolgte durch Absorption in neutraler  $\text{KJ}$ -Lsg.; Trennung von  $\text{N}_2\text{O}_5$  läßt sich durch W. bewerkstelligen.

Die in Tabellen niedergelegten u. durch Diagramme veranschaulichten Resultate der Entladungsverss. zeigen, daß bei der Einw. stiller elektrischer Entladungen auf ruhende Stickstoff-Sauerstoffgemische ein hoher Anteil des  $\text{N}$  oxydiert wird. So betragen unter den gewählten Versuchsbedingungen bei einem Volumprozentgehalt der Ausgangsmischung an  $\text{O}$  von 5, 20,8, 50, 75 und 91,5 die entspr.  $\text{NO}$ -Maxima in Vol.-%, bezogen auf das Endgas: 0,2, 4,1, 13,2, 18,0 und 21%. Die Erreichung so beträchtlicher Werte ist aber nicht auf eine hohe Lage des elektrischen Stickoxydgleichgewichts zurückzuführen, sondern sie wird durch die Koppelung

elektrischer und chemischer Wirkungen hervorgerufen, indem im Überschuß vorhandenes Ozon das gebildete NO zu  $N_2O_5$  oxydiert u. hierdurch eine Nachbildung von Stickoxyd erzwingt. Die Stickoxydbildung läßt sich als Rk. nullter Ordnung darstellen u. schreitet so lange fort, als Ozon im Überschuß vorhanden ist; ist das gesamte Ozon verbraucht, so führt die weitere Entladung zu einer Zers. des  $N_2O_5$ . Auch das hierdurch entstehende  $NO_2$  zerfällt dann fast vollständig bis zur Erreichung eines stationären Zustandes, der einerseits durch ein den Versuchsbedingungen entsprechendes elektrisches Stickoxydgleichgewicht und andererseits durch die Ozonbildungsgeschwindigkeit bedingt erscheint. Die als Vergiftungsphänomen bekannte Erscheinung, wonach schon geringe Mengen  $NO_2$  die Bldg. von Ozon verhindern, steht hiermit im Zusammenhang.

Mit wachsender Sauerstoffkonzentration der Ausgangsmischung steigt die verfügbare Ozonmenge u. demgemäß das erreichbare Stickoxydmaximum bis zu jenem Punkt, bei dem der gesamte N oxydiert ist; oberhalb dieser Grenzkonzentration gelangt man zu einem stationären Zustand, der durch  $N_2O_5$  u. Ozon gegeben ist. Die Ozonkonzentration hat aber im allgemeinen schon frühzeitig ihr Maximum überschritten. — Unter gegebenen elektrischen Bedingungen ist die Bildungsgeschwindigkeit des NO unabhängig von der Zus. der Ausgangsmischung innerhalb sehr weiter Grenzen nahezu konstant, während die Ozonbildungsgeschwindigkeit mit wachsendem Sauerstoffgehalt der Ausgangsmischung ansteigt; doch weisen stickstoffarme Gemische, wohl infolge verringerter Leitfähigkeit, eine Verlangsamung der Bildungsgeschwindigkeiten auf. Variation der elektrischen Bedingungen bei gegebener Gaszusammensetzung verändert die Bildungsgeschwindigkeit für NO u. Ozon im gleichen Sinne, so daß der Reaktionsverlauf derselbe bleibt. Hingegen zeigen sich relative Verschiebungen der Bildungsgeschwindigkeiten, welche das Stickoxydmaximum beeinflussen; so ergeben z. B. erhöhte Energiezufuhr oder verringerter Gasdruck niedrigere Werte des Stickoxydmaximums. — Der durch  $N_2O_5$  beschleunigte Ozonzerfall zeigt sich innerhalb gewisser Grenzen von der Ozonkonzentration unabhängig. (Monatshefte f. Chemie 32. 917—96. 11/11. [6/7.\*] 1911. Wien. Elektrochem. Lab. d. Staatsgewerbeschule chem.-techn. Richtung.)

HÖHN.

Heinrich Baumhauer, *Über die Krystalle des Carborundums*. Vf. bespricht die bereits vorliegenden Unterss. von Carborundkrystallen und fand selbst an 20 Krystallen, daß 3 Typen auftreten, von denen jeder durch eine ganz bestimmte Flächenkombination charakterisiert ist, u. welche dicht nebeneinander oder selbst alle drei zusammen an demselben Stück erscheinen. An eine wesentliche Verschiedenheit der chemischen Zus. ist nicht zu denken. Vf. weiß dieser überraschenden Erscheinung kaum etwas Ähnliches an die Seite zu setzen. Der erste Typus zeigt rein rhomboedrische Flächenentw., die beiden anderen sind anscheinend hoioedrisch. Ein sicheres Anzeichen für das Vorhandensein von Hemimorphismus ist aus den bisherigen Unterss. nicht zu erkennen. Die krystallographischen Details sind im Original nachzulesen. (Ztschr. f. Krystallogr. 50. 33—39. 19/12. 1911. Freiburg i. S.)

ETZOLD.

Carlo Sandonnini, *Thermische Analyse binärer Mischungen der Chloride zweierwertiger Elemente*. (Vgl. S. 400.) Die untersuchten Systeme sind:  $SrCl_2$ - $BaCl_2$ ,  $SrCl_2$ - $CdCl_2$ ,  $SrCl_2$ - $PbCl_2$ ,  $SrCl_2$ - $MnCl_2$ ,  $BaCl_2$ - $CdCl_2$ ,  $BaCl_2$ - $PbCl_2$ . Strontiumchlorid gibt mit den Chloriden von Cadmium u. Mangan einfache Eutektika, mit Barium- und Bleichlorid dagegen Mischkrystalle in allen Verhältnissen. Bariumchlorid gibt mit  $OdCl_2$  ein einfaches Eutektikum, mit  $PbCl_2$  dagegen Mischkrystalle in allen Verhältnissen. Bezüglich des Systems  $CaCl_2$ - $CdCl_2$  hat O. MENGE (Ztschr. f. anorg. Ch. 72. 162; C. 1911. II. 1579) vom Vf. abweichende Resultate gefunden. (Atti R.

Accad. dei Lincei, Roma [5] 20. II. 646—53. 3/12. 1911. Padua. Univ.-Inst. f. allgemeine Chemie.) BYK.

Atherton Seidell, *Über die Löslichkeit von Magnesiumammoniumsulfat*. LOTHIAN (Pharmaceutical Journ. [4] 30. 546; C. 1910. I. 2066) hat die Werte des Vfs. nicht richtig berechnet. Bei richtiger Berechnung ist die Übereinstimmung zwischen seinen und des Vfs. Zahlen mit Ausnahmen der drei ersten Werte sehr zufriedenstellend. Die auf alten Messungen von MULDER (1864) und von TOBLER (1855) beruhenden Zahlen des Vfs. stehen der Wirklichkeit näher als die Angaben von LOTHIAN. (Pharmaceutical Journ. [4] 33. 846. 23/12. 1911. Washington. D. C.)

BLOCH.

Philipp E. Browning und Philipp L. Blumenthal, *Über die Zersetzung der Alkalidoppelsulfate der Ceriterden durch Schmelzen mit Kohle*. Die Doppelsulfate der Ceriterden mit Alkalisulfaten werden beim Erhitzen mit Kohle leicht zersetzt, wobei sie in eine Form übergehen, die durch HCl leicht unter B. löslicher Chloride aufgelöst wird. Die Reduktion zu Sulfiden ist nicht vollständig, obwohl das Prod. durch HCl leicht angegriffen wird. Die besten Bedingungen scheinen mäßiger Überschub von Kohle und 1-stündiges Erhitzen zu sein. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 32. 164—66. August. [Mai.]; Ztschr. f. anorg. Ch. 72. 358—60. 14/12. [15/7.] 1911. Kent Chem. Lab. YALE-Univ. New Haven. U. S. A.)

BLOCH.

A. Schubnikow, *Über die Symmetrie der Krystalle von Kaliumdichromat*. Die Vers. wurden in einem sehr großen Thermostaten (160 l) mit W. von 20,8° vorgenommen, u. zwar zum Teil in ruhenden, zum Teil in rotierenden Krystallisationsgefäßen (nach WULFF). Die Methode der Krystallzüchtung muß die Möglichkeit geben, ganz homogene Krystalle der vorausbestimmten Anzahl und M. zu erhalten. Dies wurde auf folgende Weise erreicht: Die Lsg. muß mindestens 24 Stdn. beständig bleiben. Die Übersättigung darf deshalb die Größe 3 nicht überschreiten (Größe der Übersättigung ist der in Gramm ausgedrückte Überschub fester Substanz auf 100 ccm gesättigter Lsg.). Man bringt in die auf ca. 30° abgekühlte Lsg. kleine Kryställchen (bis 1 mm) oder Bruchstücke von Kaliumdichromat, welche durch Wachstum den ganzen Überschub der festen Substanz aufnehmen. Mit Hilfe der Löslichkeitskurven kann man für die vorausbestimmte Anzahl der Keime eine solche Menge Lsg. vorbereiten, daß die Krystalle die gewünschte M. erreichen. Nach 3 Tagen wiegen die Krystalle bis 5 g. Die abgenutzte Lsg. wird mit dem Aräometer geprüft u. immer durch Zusatz auf die frühere Übersättigung gebracht. In rotierenden Krystallisiergefäßen darf die Übersättigung die Größe 1,5 nicht übersteigen. Der Krystallkeim wird mit Wachs oder Kolophonium auf einen Messingdraht geklebt und in die Gefäßmitte gebracht. Wegen der Methoden der Symmetriest. muß auf das Original verwiesen werden. Es ergab sich, daß die Krystalle des triklinen Kaliumdichromats, die sich bei gewöhnlicher Temp. bilden, der pedionalen Krystallklasse angehören. (Ztschr. f. Krystallogr. 50. 19—23. 19/12. 1911. Moskau.)

ETZOLD.

J. A. Le Bel, *Über den Dimorphismus des Rubidiumdichromats*. Vf. hat beobachtet, daß man unabhängig von der Temp. nach Wunsch die roten oder gelben Krystalle des Rubidiumdichromats erzeugen kann, indem man etwas S. oder Alkali zusetzt. Im ersten Falle entstehen die roten, im letzteren die gelben Krystalle. Bringt man in die alkal., nur gelbe Krystalle liefernde Lsg. einen großen roten Krystall, so bleibt derselbe zunächst unverändert, um weiterhin ausgehöhlt zu werden und in ein Skelett überzugehen, welches schließlich zusammenfällt und verschwindet. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 1081. [27/11. 1911\*].) DÜSTERBEHN.

P. Eversheim, *Weitere Messungen über Wellenlängennormale im Eisenspektrum*. In Fortsetzung früherer Arbeiten (Ann. der Physik [4] 30. 815; C. 1910. I. 414) hat der Vf. sorgfältige photographische Aufnahmen dieses Teils des Eisenspektrums ausgeführt. Die Resultate werden mit der grünen Cd-Linie verglichen und tabellarisch mitgeteilt. Die Übereinstimmung mit den Werten von FABRY u. BUISSON (vgl. l. c.) ist ausgezeichnet. (Ann. der Physik [4] 36. 1071—76. 21/12. [8/11.] 1911. Bonn.) SACKUR.

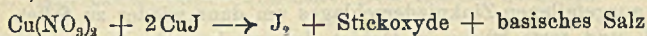
J. O. Arnold und A. A. Read, *Chemische und mechanische Beziehungen zwischen Eisen, Chrom und Kohlenstoff*. Ersetzt man in einem Stahl mit ca. 0,85% C bei konstant gehaltenem C-Gehalt Fe durch Cr, so tritt schon bei 0,65% Cr Chromcarbid auf. Bei 0,5—5% Cr beobachtet man pearlitische Struktur, und zwar alle Pearlitphasen nebeneinander. Die Legierungen mit 6 u. mehr % Cr bestehen aus Chromferroferrit und den Carbiden  $\text{Fe}_3\text{C}$ ,  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  und  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ; die beiden letzteren treten einzeln oder gleichzeitig auf. Die Unters. der mechanischen Festigkeit dieser Stähle auf statischem und kinetischem Wege ergibt keine Beziehung zwischen den verschiedenen Resultaten. (Chem. News 104. 297—98. 22/12. 1911.) FRANZ.

S. Tschumanow, *Studien über das Gleichgewicht im System  $\text{ZnSO}_4 + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O}$* . Durch steigende Zusätze von KOH zu  $\text{ZnSO}_4$ -Lsgg. steigt zunächst die Menge des ausgefallenen Zinkniederschlags um dann wieder zu fallen. Vf. untersucht die fl. und feste Phase im Gebiet des zunehmenden und abnehmenden Nd. mit folgenden Ergebnissen: 1. Die Zunahme der spezifischen Leitfähigkeit der fl. Phase, beim Zunehmen der KOH-Konzentration im System, geht auch ins Gebiet des abnehmenden Nd. über (vgl. hierzu TSCHUMANOW, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 479; C. 1908. II. 487). 2. Der  $\text{SO}_3$ -Gehalt in der fl. Phase weicht am meisten von dem theoretischen in dem Falle ab wenn auf 0,02 Mol.  $\text{ZnSO}_4$  0,003 Mol. KOH in die Rk. eingeführt sind. 3. Im Gebiet des zunehmenden Nd. wird der Zinkgehalt der festen Phase zu hoch gefunden. 4.  $\text{ZnSO}_4$  wird aus der fl. Phase durch die Ndd. stärker adsorbiert als das  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , wobei für das letztere die Adsorption mit zunehmender KOH-Konzentration abnimmt. (Ztschr. f. Chem. u. Industrie der Kolloide 9. 230—33. November. [14/10.] 1911. Jekaterinoslaw. Lab. für allgemeine Chemie der Hüttenhochschule.) FISCHER.

Peter Paul Koch und Walter Friedrich, *Über den Nachweis anomaler Dispersion in leuchtendem Quecksilberdampf*. Bei einer Unters. von DUFOUR hatten sich Anhaltspunkte für die Existenz anomaler Dispersion an einer violetten Quecksilberlinie ergeben, ohne daß indes bisher der direkte Nachweis dieser Erscheinung gelungen war. Vf. konnte sie mit Hilfe einer zuerst von PUCCIANTI beschriebenen Versuchsanordnung nachweisen. Das Licht einer Emissions-Hg-Lampe wird durch eine Linse parallel gemacht und an der Platte eines JAMINSchen *Interferentialrefraktors* in zwei Bündel geteilt, von denen das eine direkt, das andere durch die absorbierende, bezw. dispergierende Hg-Lampe hindurch nach dem Kollimator eines Spektralapp. hin gelenkt wird. Von den im Interferentialrefraktor entstandenen Streifen wird durch eine Linse ein scharfes Bild auf der Spaltebene des Kollimators entworfen. Die Absorptionslampe hatte Kreuzform, so daß sie in Längs- und Querdurchsicht benutzt werden konnte. Ihre Linien waren infolge geeigneter Belastung schmaler als die den kontinuierlichen Hintergrund bildenden Linien der Emissionslampe. An der von der Absorptionslampe erzeugten grünen Hg-Linie von  $546,1 \mu\mu$  ist schon bei Querdurchsicht durch die Absorptionslampe die anomale Dispersion deutlich, erstreckt sich aber nur auf einen Bruchteil des Dispersionsgebietes von etwa  $0,005 \mu\mu$ . Das die Anomalie andeutende Umbiegen der

Interferenzstreifen tritt bei Längsdurchsicht auf einem Gebiete von  $0,024 \mu\mu$  auf. Die beiden gelben Hg-Linien geben die Erscheinung qualitativ bei Längsdurchsicht. (Physikal. Ztschr. 12. 1193—97. 15/12. [10/11.] 1911. München. Physik. Inst. d. Univ.) BYK.

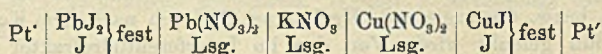
P. Fedotiew, *Ein besonderer Fall des heterogenen Gleichgewichts.* Die Rk.  $Cu(NO_3)_2 + PbJ_2 = Pb(NO_3)_2 + CuJ + J$  ist umkehrbar; CuJ und J reagieren nicht einzeln auf  $Pb(NO_3)_2$ , bei gleichzeitiger Einw. entsteht sofort  $PbJ_2$ , und die Lsg. färbt sich durch  $Cu(NO_3)_2$  grün. Das System  $Pb(NO_3)_2 + CuJ + J$  ist bei  $20^\circ$  das stabile. Für das systematische Studium dieser Rk. ist die Löslichkeit der Komponenten, einzeln und kombiniert, durch Schütteln in verschlossenen Flaschen im Thermostaten bei  $20^\circ$ , bestimmt worden. Die Löslichkeiten betragen:  $Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  als Bodenkörper 5,04 Mol.  $Cu(NO_3)_2$  im Liter;  $Pb(NO_3)_2 = 1,52$  Mol. im Liter. Die Löslichkeit des  $CuJ_2$  ist vom Vf. früher bestimmt worden (Ztschr. f. anorg. Ch. 69. 22; C. 1911. I. 708) desgleichen diejenige von J;  $PbJ_2$  in gesättigter J-Lsg.  $-2,16 \times 10^{-3}$ . Für das Salzpaar  $Cu(NO_3)_2 + Pb(NO_3)_2$  nimmt die Löslichkeit des  $Pb(NO_3)_2$  mit steigender Konzentration von  $Cu(NO_3)_2$  zu. In Lsgg. mit der festen Phase  $Pb(NO_3)_2 + PbJ_2 + J$  ergab sich die Existenz einer komplexen Verb. Bei der Unters. des Systems mit der festen Phase  $Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O + CuJ + J$  zeigte es sich, daß hier eine Rk.:



verläuft und das System äußerst instabil ist. Das Gleichgewichtssystem mit der festen Phase:  $Pb(NO_3)_2 + Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O + CuJ + J$  ist unrealisierbar, und es existiert nur dasjenige mit der festen Phase:  $Pb(NO_3)_2 + PbJ_2 + CuJ + J$  als Beispiel einer inkongruent gesättigten Lsg., wobei das Gleichgewicht sich nur sehr langsam einstellt. Um die Umkehrbarkeit der untersuchten Rk. nachzuweisen, wurden Mischungen von: 1.  $Cu(NO_3)_2$ -Lsg. mit  $PbJ_2 + J$ , 2.  $Pb(NO_3)_2$ -Lsg. +  $CuJ + J$ , 3. gemischte Lsg. von  $Cu(NO_3)_2$  und  $Pb(NO_3)_2$  zusammen mit  $PbJ_2 + CuJ + J$  im Thermostaten bis zur Erreichung des Gleichgewichts geschüttelt. Aus diesen Unters. ergab es sich, daß die Gleichgewichtsscharakteristik, das Verhältnis:  $\frac{\sum Cu}{\sum Pb} = K$ , kein konstantes ist, sondern sich mit der Gesamtkonzentration ändert.

Die graphische Darstellung der Resultate wird dadurch vereinfacht, daß im vorliegenden Fall sich nur zwei ll. Salze an der Rk. beteiligen, und es genügt das Koordinatensystem in einer Ebene nach MEYERHOFER (Ztschr. f. physik. Ch. 53. 513; C. 1905. II. 1709). Das Massenwirkungsgesetz läßt sich auf das untersuchte System nicht anwenden, was die graphische Darstellung veranschaulicht, indem die Kurve von GULDBERG und WAAGE von einer Geraden abweicht.

Die auf analytischem Wege erhaltenen  $\frac{\sum Cu}{\sum Pb} = K$ -Werte sind durch Messung der EMK folgender Kette:



bei Konzentrationen  $\sum(NO_3)_2 = 1\frac{1}{2}$ , 1 und  $\frac{1}{2}$  norm. kontrolliert werden. Die Messungen ergaben:

$\sum(NO_3)_2$	$K$ aus den Löslichkeiten	$\sum = 0,029 \lg K$	Beobachtet
1,5	9,9	0,028	0,028
1,0	25,5	0,040	0,039
0,5	74,5	0,054	0,053



$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  u.  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  sind bei gleichzeitiger Anwesenheit gleich elektrolytisch dissoziiert.

Vf. versucht auch das Potential der Plumbi-Plumboelektrode zu bestimmen, die annähernden Messungen bestätigen die vorhandenen Angaben, daß das Potential  $e\text{Pb} \rightarrow \text{Pb}^{++}$  ziemlich negativ sein muß. — Zum Schluß wird die fraktionierte Fällung des Cu und Pb durch KJ diskutiert. (Ztschr. f. anorg. Ch. 73. 173—99. 30/12. [20/7.] 1911. St. Petersburg. Polytechn. Inst. Lab. f. techn. Elektrochemie.)

FISCHER.

F. Alex. Mc Dermott, *Die Bereitung von Zinnjodid und seine Löslichkeit in verschiedenen organischen Lösungsmitteln*. Vf. ersetzt das Kohlenstoffdisulfid bei der Herst. von Zinnjodid aus Zinn und Jod durch Tetrachlorkohlenstoff. 100 ccm Tetrachlorkohlenstoff lösen bei  $22,4^\circ$  8,35 g  $\text{SnJ}_4$  (100 g 5,25 g) und bei  $50^\circ$  20,47 g (100 g 12,50 g). 100 ccm  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  lösen bei  $28^\circ$  12,32 g  $\text{SnJ}_4$  (100 g 8,21 g) u. 100 ccm Bzl. bei  $20,2^\circ$  12,02 g (100 g 12,65 g). Während Jod auf Zinn nur beim Erwärmen einwirkt, gibt Brom schon bei Zimmertemp. das Tetrabromid des Zinns. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 1963—65. Dez. 1911. Washington. D. C. Hyg. Lab.)

STEINHORST.

Andrew Gordon French, *Entdeckung eines neuen Elementes, das wahrscheinlich zur Platingruppe gehört*. In einer Platinmine im Nelsonsdistrikt (Britisch Columbia) wurde ein Element, *Canadium*, gefunden, das wahrscheinlich im periodischen System die Lücke zwischen Ru u. Mo ausfüllen wird. Das weißglänzende Metall kommt in krystallinischen Körnern oder kleinen Stäbchen gediegen vor; man findet es auch in bläulichen Schuppen einer Legierung, deren zweite Komponente vielleicht Os ist. Canadium ist viel weicher als die Pt-Metalle und schm. schon unterhalb des F. von Au oder Ag; es ist gegen Wasserdampf und in der Oxydationsflamme beständig; es löst sich in HCl,  $\text{HNO}_3$  u. Königswasser; die Lsg. in  $\text{HNO}_3$  wird durch NaCl oder KJ nicht gefällt; das Metall ist gegen Ag in verd. saurer Lsg. elektronegativer; es ist gegen feuchten  $\text{H}_2\text{S}$ , Alkalisulfid und Jodtinktur beständig. (Chem. News 104. 283. 15/12. 1911.)

FRANZ.

## Organische Chemie.

L. Tschugajew und P. Koch, *Zur Kenntnis des Cholesterins. III*. (Forts. von LIEBIGS Ann. 375. 288; C. 1910. II. 1286.) Die Anzahl der im Cholesterinmolekül vorhandenen Doppelbindungen ist nicht sicher bekannt. Die Vf. versuchen daher, diese Frage auf spektrochemischem Wege zu lösen. Sie haben spektrochemische Messungen an verschiedenen Körpern der Cholesteringruppe ausgeführt, mußten aber durchweg in Lsg., und zwar in ziemlich verd. Lsg. arbeiten, so daß die Versuchsfehler ziemlich hoch sind. Die Ergebnisse führen ziemlich übereinstimmend zu dem Resultat, daß im Cholesterinmolekül nur eine Doppelbindung in gewöhnlichem Sinne vorhanden ist.

Das als Lösungsmittel für alle Verss. benutzte reine Benzol zeigte die Werte:  $D_{20}^{20}$  0,87864;  $n_D = 1,49606$  bis  $1,49624$ ;  $n_D = 1,50090$  bis  $1,50100$ . Cholesterin,  $\text{C}_{27}\text{H}_{45}\text{OH}$ .  $n_D = 1,49699$ ;  $n_D = 1,50165$  (in Bzl.  $p = 6,018$ ,  $D_{20}^{20}$  0,88420).  $\alpha$ -Cholesterylen,  $\text{C}_{27}\text{H}_{44}$ .  $n_D = 1,49746$ ;  $n_D = 1,50207$  (in Bzl.  $p = 6,639$ ,  $D_{20}^{20}$  0,88340). Cholesten,  $\text{C}_{27}\text{H}_{46}$ .  $n_D = 1,49671$ ;  $n_D = 1,50113$  (in Bzl.  $p = 10,104$ ,  $D_{20}^{20}$  0,88426). Cholestan,  $\text{C}_{27}\text{H}_{48}$ .  $n_D = 1,49615$ ;  $n_D = 1,50076$  (in Bzl.  $p = 6,151$ ,  $D_{20}^{20}$  0,88164). Cholesterylcanthogensaures Methyl,  $\text{C}_{27}\text{H}_{45}\text{OCS}_2\text{CH}_3$ .  $n_D = 1,49905$ ,  $n_D = 1,50366$  (in Bzl.  $p = 6,772$ ,  $D_{20}^{20}$  0,88830). Dihydrocholesterylcanthogensaures Methyl,

$C_{37}H_{47}OCS_2CH_3$ .  $n_D = 1,50027$ ;  $n_D = 1,50482$  (in Bzl.  $p = 10,987$ ,  $D_{20} = 0,89386$ ). (LIEBIGS Ann. 385. 352—58. 7/12. [23/10.] 1911. Petersburg. Chem. Lab. d. Univ.)  
POSNER.

Paul Sabatier und A. Mailhe, *Über die Darstellung der Alkylamine durch Katalyse*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 160; C. 1911. II. 953.) Das Verf. zur Darst. von Alkylaminen durch Überleiten eines Gemisches von  $NH_3$  und Alkoholdampf über Thorerde ist auch bei verschiedenen sekundären Alkoholen der aliphatischen, aromatischen und hydroaromatischen Reihe anwendbar. — Isopropylalkohol liefert in Ggw. von  $NH_3$  und Thorerde bei  $250^\circ$  ca. 20% Isopropylamin neben etwas Diisopropylamin. Bei ca.  $300^\circ$  tritt eine ziemlich lebhafte Entw. von Propylen ein, und die kondensierte Fl. besteht zu etwa gleichen Teilen aus Isopropylamin, Diisopropylamin und unverändertem Alkohol. — Diphenylcarbinol liefert unter den gleichen Bedingungen bei  $280^\circ$  eine gewisse Menge Benzhydrylamin (Aminodiphenylmethan),  $(C_6H_5)_2CHNH_2$ , Fl., Kp.  $289^\circ$ , in der Hauptsache aber Tetraphenyläthylen,  $(C_6H_5)_2C:C(C_6H_5)_2$ , weiße Nadeln, F.  $220^\circ$ , l. in h. A. Letztere Verb. entsteht auch beim Überleiten von Diphenylcarbinol allein über Thorerde bei  $300^\circ$ .

Aus Cyclohexanol und  $NH_3$  erhält man in analoger Weise bei  $290$ — $320^\circ$  Cyclohexylamin und Dicyclohexylamin; letzteres ist identisch mit dem durch direkte Hydrierung des Anilins in Ggw. von Ni entstehenden Prod. — o-Methylcyclohexanol liefert o-Methylcyclohexylamin,  $CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot NH_2$ , stark alkal. reagierende Fl., Kp.  $147^\circ$ ; Phenylharnstoff, F.  $130^\circ$ . Das sekundäre Amin bildet sich nur in sehr geringer Menge. — Aus m-Methylcyclohexanol erhält man m-Methylcyclohexylamin, Kp.  $150^\circ$ ; Chlorhydrat, F.  $174^\circ$ ; Phenylharnstoff, F.  $179^\circ$ . — p-Methylcyclohexanol liefert p-Methylcyclohexylamin und Di-p-methylcyclohexylamin. Erstere Base ist eine farblose Fl. von stark alkal. Rk. und widerlich ammoniakalischem Geruch, Kp.  $154^\circ$ , bildet an feuchter Luft ein krystallinisches Carbonat. Phenylharnstoff, weiße Nadeln, F.  $174^\circ$ . Das Di-p-methylcyclohexylamin sd. bei  $275^\circ$  unter geringer Zers.; Phenylharnstoff, F.  $181^\circ$ .

Ersetzt man in der obigen Rk. das  $NH_3$  durch Cyclohexylamin, so erhält man folgende gemischte, sekundäre Amine. — Methylcyclohexylamin,  $(CH_3)(C_6H_{11})NH$ , Kp.  $145^\circ$ ; Chlorhydrat, F.  $193^\circ$ . — Äthylcyclohexylamin,  $(C_2H_5)(C_6H_{11})NH$ , Kp.  $164^\circ$ ; Phenylharnstoff, F.  $125^\circ$ . — Propylcyclohexylamin, Kp.  $185^\circ$ ; Phenylharnstoff, F.  $113^\circ$ . — Isobutylcyclohexylamin, Kp.  $193^\circ$ ; Phenylharnstoff, F.  $90^\circ$ . — Isoamylcyclohexylamin, Kp.  $205^\circ$ ; Phenylharnstoff, F.  $129^\circ$ . — Benzylcyclohexylamin, Kp.  $195^\circ$ , sd. unter gewöhnlichem Druck nicht unzers.; Phenylharnstoff, F.  $121^\circ$ . — Dicyclohexylamin, Kp.  $250^\circ$  (s. o.). — Cyclohexyl-o-methylcyclohexylamin, Kp.  $260^\circ$  unter geringer Zers.; Chlorhydrat, F.  $182^\circ$  ohne Zers.; Phenylharnstoff, F.  $140^\circ$ . — Cyclohexyl-m-methylcyclohexylamin, Kp.  $270^\circ$  unter geringer Zers.; Chlorhydrat, F.  $197^\circ$  ohne Zers.; Phenylharnstoff, F.  $191^\circ$ . — Cyclohexyl-p-methylcyclohexylamin, Kp.  $270^\circ$ ; Phenylharnstoff, rhombische Tafeln, F.  $108^\circ$ . (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 1204—8. [11/12. 1911\*].)  
DÜSTERBEHN.

P. L. Viguier, *Über einige Derivate des Tetrolaldehyds und seines Acetals* (vgl. S. 20). Gleiche Mol. Anilin und Tetrolaldehyd vereinigen sich nicht miteinander. Dagegen reagiert Tetrolacetal leicht mit einer wss. Anilinchlorhydratlsg. in der Kälte unter B. der Verb.  $CH_3 \cdot C(NHC_6H_5) : CH : CH : NC_6H_5 \cdot HCl$ , orangefarbene Prismen aus verd. A., zers. sich bei  $160^\circ$ , fast unl. in W. — Die Verss. zur Darst. des Phenylhydrazons führten nur zu dicklichen, gefärbten Fll., die bei der Dest. eine beträchtliche Menge 1-Phenyl-5-methylpyrazol lieferten. — Tetrolacetal bildet mit 2 Mol. Urethan in wss. Lsg. in Ggw. von einigen Tropfen HCl die Verb.  $CH_3 \cdot C : C \cdot CH(NHCOOC_2H_5)_2$ , Nadeln aus A., F.  $188$ — $189^\circ$ , fast unl. in W. und PAe.,

l. in A., Bzl., Chlf., sublimiert leicht, regeneriert beim Erhitzen mit angesäuertem W. den Tetrolaldehyd. — Werden 40 g Tetrolacetal mit 6 g Na-Äthylat und 100 g absol. A. einige Stunden im Rohr auf 140° erhitzt, so bildet sich  $\beta$ -Äthoxycrotonacetal,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5) : \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ , farblose Fl. von schwachem Anisgeruch, Kp. 190–195°, Kp.<sub>18</sub> 82–86°, D.<sup>21</sup> 0,908, n<sub>D</sub><sup>21</sup> = 1,430. Dieses Acetal färbt sich mit einer wss.-alkoh. FeCl<sub>3</sub> allmählich intensiv, wird durch angesäuertes und selbst durch reines W. in Triacetylbenzol, C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>, F. 163°, verwandelt und bildet mit

Semicarbazidchlorhydrat die Verb.  $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{N} : \text{N} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{C} \cdot \text{CH}_3$ , farblose Blättchen aus PAe., Nadeln aus Bzl., F. 127–128°, ll. in A., l. in W. und Bzl., wl. in PAe., welche beim Erhitzen mit einer S. CO<sub>2</sub> und NH<sub>3</sub> verliert und in 5-Methylpyrazol übergeht. Das  $\beta$ -Äthoxycrotonacetal oxydiert sich endlich an der Luft, rascher beim Durchleiten eines feuchten O-Stromes zu  $\beta$ -Äthoxycrotonsäure. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 1231–33. [11/12. 1911\*]) DÜSTERBEHN.

L. C. Maillard, *Kondensation der Aminosäuren in Gegenwart von Glycerin; Cycloglycylglycine und Polypeptide*. Wird Glykokoll mit der 4–5-fachen Gewichtsmenge Glycerin einige Stdn. unter Atmosphärendruck auf 170° erhitzt, so verwandelt

sich der größte Teil des Glykokolls in Cycloglycylglycin,  $\text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}$  (Glycinanhydrid von CURTIUS, 2,5-Diacipiperazin von E. FISCHER). Ferner hat Vf. die intermediäre B. eines Tetrapeptids, des Triglycylglycins,  $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ , welches die Biuretk. mit einer prächtigen rosa Färbung gibt, beobachtet. Dieses Triglycylglycin geht durch Wasseraustritt in ein Cyclopolyglycylglycin über, welches möglicherweise das Cycloheptaglycylglycin (cyclisches Octopeptid) ist. Durch eine interessante Nebenrk. bildet das Triglycylglycin endlich leicht ein Hexapeptid, das Pentaglycylglycin,  $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot (\text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO})_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ . — Erwähnt wird noch die B. eines braunen Farbstoffes (vermutlich durch Oxydation) aus dem Cycloglycylglycin.

In analoger Weise hat Vf. das Sarkosin in Cyclosarkosylsarkosin, das Alanin in Cycloalanylalanin, das Leucin in Cycloleucylleucin (Leucinimid) verwandelt. — Die Rk. ist auch zur Darst. gemischter Cycloglycylglycine anwendbar; so erhielt Vf. u. a. ein Cycloleucylvalin. — Die obige Rk. kommt wahrscheinlich durch eine vorübergehende B. unbeständiger Glycerinester zustande. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 1078–80. [27/11.\* 1911].) DÜSTERBEHN.

Henri van Laer, *Neue Untersuchungen über die Geschwindigkeit der Verzuckerung von Stärke*. VI. Mittlg. (Vgl. Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1911. 305–20; C. 1911. I. 1816.) Die Einw. einer Diastaselsg. auf eine Stärkelsg. wird durch eine Absorption des Enzyms durch das Substrat eingeleitet, worauf sich die Verzuckerung der Stärke infolge der absorbierten Diastasemenge als unimolekulare Rk. abspielt. Dabei werden reduzierende Stoffe gebildet, deren Menge mittels FEHLINGScher Lsg. bestimmt werden kann. KJELDAHL hat den Satz aufgestellt, daß die Menge der gebildeten reduzierenden Stoffe den angewendeten Diastasemengen proportional ist, wenn man gleiche Stärkemengen, Tempp. und gleiche Zeiten anwendet. Dieser Proportionalitätssatz gilt aber nur in den ersten Stadien der Verzuckerung, da die Wrkg. der Diastase durch die entstehende Maltose abgeschwächt wird, indem ein Teil des Enzyms durch die Maltose absorbiert wird. Man darf ferner aus der reduzierenden Kraft einer Lsg. nur dann einen Schluß auf den Diastasegehalt machen, wenn die Verzuckerung noch weit genug von ihrem Endpunkte entfernt ist.

Das Kjeldahlsche Gesetz wird, abgesehen von dem paralyisierenden Maltoseeinfluß, auch noch von anderen Faktoren beschränkt. So nimmt in sehr diastase-reichen Lagg. der Stärkegehalt schneller ab, als der unimolekularen logarithmischen

Gleichung entspricht. Die Wrkg. des Diastasegehaltes auf die Verzuckerungsgeschwindigkeit wird durch die Gleichung:  $K = n \cdot F^m$  wiedergegeben, wo  $F$  die Enzymkonzentration,  $m$  eine Zahl, etwas größer als 1, und  $n$  eine Konstante ist. Für  $m = 1$  wird  $K$  die unimolekulare Konstante. Während die Verzuckerungsgeschwindigkeit bei katalysierenden SS. von der Anzahl der Ionen in der Volumeneinheit abhängt, spielt bei der Diastase das Verhältnis zwischen der absorbierten Enzymmenge und der noch zu erzeugenden Maltosemenge eine ausschlaggebende Rolle. Alle Besonderheiten, welche der Geschwindigkeitskoeffizient der Verzuckerung aufweist, lassen sich durch Absorptionsverbindungen erklären, welche das Enzym einerseits mit dem Substrat, andererseits mit den Prodd. der Rk., der Maltose und den Dextrinen, bildet. So kommt es, daß die positive oder negative Änderung der Verzuckerungsgeschwindigkeit von der Zu- oder Abführung der Stoffe abhängt, welche noch zu verzuckern sind. Wenn das Enzym von der Maltose im Augenblicke des Entstehens absorbiert wird, so behält der Vorgang logarithmischen Charakter. Das Gesetz von KJELDAHL, auf logarithmische Rkk. angewendet, hat nur angenäherte Gültigkeit. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1911. 795—830. [September. 4/11.\* 1911.]) MEYER.

A. Béhal und A. Detoef, *Einwirkung des Monochlorharnstoffs auf die Ketone.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 681; C. 1911. II. 1521.) Der Monochlorharnstoff reagiert in wss. Lsg. mit der äquimolekularen Menge eines Ketons unter B. von Monochlorketon. Das Chlor tritt stets an das der Ketongruppe v. C-Atom; ist das Mol. symm., so erhält man nur ein einziges Derivat; ist es asymm., so entstehen beide von der Theorie vorgesehene Derivate, und zwar das sekundäre in größerer Menge, als das primäre. Diese Chlorketone bilden Semicarbazone, welche unter dem Einfluß von sd. W. ihr Cl gegen OH austauschen u. Ketolsemicarbazone liefern. — Aus Propanon und Chlorharnstoff erhält man auf diese Weise *Chlorpropanon*, Kp. 170°, aus Butanon 50% sekundäres *Chlorbutanon*, Kp. 117—119°, u. 10% primäres Chlorbutanon, Kp. 135—137°. Das Semicarbazon des sekundären Prod. schm. bei 127° und liefert bei der Einw. von sd. W. das Semicarbazon des *Methylacetols*,  $\text{NH}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ , F. 185°. Das Semicarbazon des primären Chlorbutanons, F. 121°, bildet in analoger Weise ein chlorfreies Semicarbazon vom F. 136—138°. — Methylhexylketon reagiert mit Chlorharnstoff unter B. eines *Chloroctanons*, Kp.<sub>30</sub> 104—108°, F. —25°, D.<sup>o</sup> 1,0034, D.<sup>20</sup> 0,985; *Semicarbazon*, F. 133°. Das Acetophenon bildet ausschließlich *o*-*Chloracetophenon*. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 1229—31. [11/12.\* 1911.]) DÜSTERBEHN.

C. Willgerodt und Max Jahn, *2-Jod-5-äthyl-1-methylbenzol und Derivate mit mehrwertigem Jod.* *as-o-Jod-m(5)-äthyltoluol* (*2-Jod-5-äthyl-1-methylbenzol*).  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{J}$ . Aus *o*-Amino-*m*(5)-äthyltoluol durch Diazotierung und Behandlung mit Jodkalium. Schwach gelb gefärbtes Öl, Kp. 242°, l. in A. u. Ä. Das *o*-Amino-*m*(5)-äthyltoluol wurde aus *o*-Toluidin mit A. und Chlorzink bei 280° gewonnen. Kp. 215—245°. — *1-Methyl-5-äthyl-2-phenyljodidchlorid*,  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{J}$ . Aus 2-Jod-5-äthyl-1-methylbenzol in Eg. beim Einleiten von Chlor. Gelbe, zu Rosetten vereinigte Nadeln. — *2-Jodoso-1-methyl-5-äthylbenzol*,  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{OJ}$ . Aus vorstehender Verb. beim Eintragen in Sodalsg. oder Natronlauge. Weißes Pulver. Zers. sich bei 162°, swl. in Ä., unl. in den übrigen Lösungsmitteln. — *Essigsäures 2-Jodoso-1-methyl-5-äthylbenzol*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{J} = \text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{J}(\text{O}_2\text{C} \cdot \text{CH}_3)_2$ . Weiße, mikrokristallinische M., F. 104°. — *2-Jodo-1-methyl-5-äthylbenzol*,  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_2\text{J}$ . Aus der Jodosoverb. durch Behandeln mit Wasserdampf. Nadeln oder mikrokristallin. Pulver aus W. Explodiert gegen 161°. L. in W. u. Eg. — *Di-1-methyl-5-äthylphenyl-2-jodiniumhydroxyd*,  $\text{HOJ}^2[\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)]_2$ . Aus äquimolekularen Mengen Jodoso- u. Jodoäthyltoluol mit frisch gefällttem Silberoxyd.

Zers. sich beim Eindunsten der stark alkal. Lsg. — Chlorid,  $C_{18}H_{22}ClJ$ . Weiße Nadeln oder rhombische Prismen aus W., F. 148°, zll. in W., A. und Chlf. — Chloroplatinat,  $C_{36}H_{44}Cl_2J_2Pt$ . Rötlichgelbe Nadelchen, F. 163°, unl. in Ä., wl. in W. und A. — Quecksilberdoppelsalz,  $C_{18}H_{22}Cl_3JHg$ . Weiße Nadelchen, F. 109 bis 110°, ll. in A. und h. W. — Bromid,  $C_{18}H_{22}BrJ$ . Weiße Nadeln aus W., F. 162°, ll. in h. A., swl. in Ä. — Jodid,  $C_{18}H_{22}J_2$ . Weißer, mikrokrystallinischer Nd., F. 134°, swl. in A. und W., unl. in Ä. — Nitrat,  $C_{18}H_{22}O_3NJ$ . Weiße, rhombische Krystalle, F. gegen 150° unter Zers., ll. in W. und A., unl. in Ä. — Pyrochromat,  $C_9H_4O_7J_2Cr_2$ . Orangefarbiger, mikrokrystallinischer Nd. Zers. sich am Licht; zers. sich bei 132°; verpufft beim Erhitzen. — *Monojod-di-1-methyl-5-äthylphenyl-2-jodiniumhydroxyd*,  $HOJ[C_6H_3(CH_3)(C_2H_5)][C_6H_2J(CH_3)(C_2H_5)]$ . Das Sulfat entsteht beim Eintragen von Jodosomethyläthylbenzol in konz.  $H_2SO_4$  und wird über das Jodid in die Hydroxybase übergeführt. — Chlorid. Gelblicher Nd., l. in h. W. F. gegen 88°. Schrumpft bei 40° zusammen. — Platindoppelsalz,  $C_{36}H_{42}Cl_6J_4Pt$ . Amorpher, fleischfarbiger Nd. Verändert sich schon bei 64°, F. 110—111° unter Zers. — Quecksilberdoppelsalz,  $C_{18}H_{21}Cl_3J_2Hg$ . Gelblichweißer Nd., swl. in W. Schrumpft bei 42°, F. gegen 87°. — Bromid,  $C_{18}H_{21}BrJ_2$ . Orangefarbiger, am Licht zersetzlicher Nd., swl. in W., wl. in A., ll. in Chlf. Schrumpft bei 43°, F. 101°. — Jodid,  $C_{18}H_{21}J_3$ . Gelblicher, amorpher Nd., zll. in A., unl. in W. Schrumpft bei 62° unter Farbänderung. F. gegen 82°. — Pyrochromat,  $C_{36}H_{42}O_7J_4Cr_2$ . Orangefarbiger Nd., sehr zersetzlich. F. 52° zu einer dunklen Fl., die bei 87° wieder fest wird, swl. in allen Lösungsmitteln; oxydiert A. — *o-Tolyl-1-methyl-5-äthylphenyl-2-jodiniumhydroxyd*,  $HOJ[C_6H_4(CH_3)][C_6H_3(CH_3)(C_2H_5)]$ . Aus äquimolekularen Mengen o-Jodotoluol und o-Jodoso-m(5)-äthylbenzol mit W. und feuchtem Silberoxyd. — Chlorid,  $C_{18}H_{18}ClJ$ . Weiße Nadeln oder rhombische Säulen aus W., F. 174°, ll. in W., l. in A. — Platindoppelsalz,  $C_{32}H_{36}Cl_6J_4Pt$ . Fleischfarbiger Nd. Goldglänzende Blättchen aus A., F. 174° unter Zers., wl. in W., zll. in Chlf. — Quecksilberdoppelsalz,  $C_{16}H_{18}Cl_3JHg$ . Weiße Nadelchen aus W., F. 133°, ll. in h. W. und A. — Bromid,  $C_{18}H_{18}BrJ$ . Weiße Nadeln, F. 167°, l. in W. und A. — Jodid,  $C_{16}H_{18}J_2$ . Weißes, mikrokrystallinisches Pulver. Zers. sich gegen 135°; wl. in W. u. A. — Pyrochromat,  $C_9H_{10}O_7J_2Cr_2$ . Orangefarbige Nadeln aus A., zers. sich explosionsartig bei ca. 138°, zll. in W. und A.

*Dichlorvinyl-1-methyl-5-äthylphenyl-2-jodiniumsalze*,  $XJ[CCl=CHCl][C_6H_3(CH_3)(C_2H_5)]$ . — Chlorid,  $C_{11}H_{12}Cl_3J$ . Aus Acetylsilber-silberchlorid u. 5 Äthyl-o-tolyl-jodidchlorid beim Verreiben mit W. Weiße, rhombische Krystalle, F. 144°, zll. in W. und A., swl. in Salzsäure. — Platindoppelsalz,  $C_{22}H_{24}Cl_{10}J_2Pt$ . Dunkelgelber, krystallinischer Nd. Zers. sich beim Erhitzen allmählich, zwl. in W. und A. — Quecksilberdoppelsalz,  $C_{11}H_{12}Cl_3JHg$ . Weiße Nadeln, F. 67°. Zers. sich beim Aufbewahren, zll. in W., A. u. Ä. — Bromid,  $C_{11}H_{12}Cl_2BrJ$ . Weißer, krystallinischer Nd., F. 126°, ll. in W. und A. — Jodid,  $C_{11}H_{12}Cl_2J_2$ . Gelbes, mikrokrystallinisches Pulver. Zers. sich bei 71° explosionsartig. Sehr zersetzlich. — Nitrat,  $C_{11}H_{12}O_3Cl_2JN$ . Zersetzliche Nadeln, F. 93—94°, ll. in W. und A. — Saures Sulfat,  $C_{11}H_{13}O_4Cl_2JS$ . Weißes, krystallinisches Pulver, F. 56°, ll. in W. und A. — Pyrochromat. Orangefarbiger, zersetzlicher Nd. (LIEBIGS Ann. 385. 328—40. 7/12. [12/10.] 1911. Freiburg i. B. Chem. Lab. d. Univ.) POSNER.

C. Willgerodt und Robert Meyer, *s-Jodpseudocumol und Derivate*. *s-Jodpseudocumol*,  $C_6H_2(CH_3)_3^{1,2,4}J^5$ . Aus Pseudocumol beim Erwärmen mit Jodschwefel und Salpetersäure, F. 37°. — *s-Pseudocumyljodidchlorid*,  $C_6H_2(CH_3)_3JCl_2$ . Aus s-Jodpseudocumol in Lg. beim Einleiten von Chlor. Hellgelbe Krystalle. Zers. sich bei 66°. Liefert mit Chinolin u. Pyridin in Bzl. zersetzliche Verb. — *s-Jodosopseudocumol*,  $C_6H_2(CH_3)_3JO$ . Aus vorstehendem Jodidchlorid beim Verreiben mit Natron-

lauge. Gelblichweißes Pulver. Zers. sich bei  $171^{\circ}$ , swl. in W., Ä. u. Bzl. Ziemlich zersetzlich. — *Essigsäures s-Jodosopseudocumol*,  $C_{13}H_{17}O_4J$ . Weiße Nadeln aus Eg., F.  $123^{\circ}$ . — *s-Jodopseudocumol*,  $C_9H_9(CH_3)_3JO_2$ . Aus Pseudocumyljodidchlorid beim Verreiben mit konz. Natriumhypochlorit. Weißes Pulver. Explodiert bei  $210^{\circ}$ , l. in h. W. und h. Eg. Scheidet sich gallertartig ab.

*Di-s-pseudocumyljodiniumhydroxyd*,  $HOJ[C_6H_5(CH_3)_3]_2$ . Aus äquimolekularen Mengen s-Jodoso- u. s-Jodopseudocumol mit feuchtem Silberoxyd. Läßt sich nicht isolieren. — Chlorid,  $C_{18}H_{22}ClJ$ . Weißes, kryst. Pulver, F.  $107^{\circ}$ , l. in W. u. A. — Platindoppelsalz,  $C_{30}H_{44}Cl_6J_2Pt$ . Orangegelbes Krystallpulver, F.  $159^{\circ}$ . — Golddoppelsalz,  $C_{18}H_{22}Cl_4JAu$ . Citronengelbe Nadeln aus A., F.  $90^{\circ}$ . — Bromid,  $C_{18}H_{22}BrJ$ . Weiße Nadeln aus A., F.  $118^{\circ}$ . — Jodid,  $C_{18}H_{22}J_2$ . Hellgelber, kryst. Nd., F.  $120^{\circ}$ . Sehr zersetzlich. — Pyrochromat,  $C_{36}H_{44}O_7J_2Cr_2$ . Gelber, amorpher Nd. Zers. sich bei  $95^{\circ}$ . Explodiert bei  $120^{\circ}$ . — *Monojod-di-s-pseudocumyljodiniumsalze*,  $XJ(C_6H_{11})(C_6H_{10}J)$ . Das Sulfat entsteht aus Jodpseudocumol mit konz. Schwefelsäure. — Chlorid. Gelblicher Nd., F.  $106^{\circ}$ . Zers. sich am Licht, l. in A. Zers. sich beim Kochen mit W. — Platindoppelsalz,  $C_{36}H_{42}Cl_6J_4Pt$ . Fleischfarbiger, kryst. Nd., F.  $150^{\circ}$  nach vorheriger Zers. — Quecksilberdoppelsalz,  $C_{18}H_{21}Cl_3J_2Hg$ . Hellgelber, amorpher Nd., F.  $108^{\circ}$ , ll. in A. u. h. W. — Golddoppelsalz,  $C_{18}H_{21}Cl_4J_2Au$ . Citronengelber, amorpher Nd. Zers. sich über  $100^{\circ}$ , F.  $134^{\circ}$ . — Bromid,  $C_{18}H_{21}BrJ_2$ . Hellgelbe, amorphe M., ll. in Chlf., zwl. in A., unl. in W. u. Ä., F.  $105^{\circ}$ . — Jodid,  $C_{18}H_{21}J_2$ . Weißer, amorpher Nd., F. gegen  $112^{\circ}$  nach vorherigem Sintern, ll. in A. — Pyrochromat,  $C_{36}H_{42}O_7J_4Cr_2$ . Orangefarbiger, zersetzlicher Nd. Zers. sich bei  $113^{\circ}$ . — *Phenyl-s-pseudocumyljodiniumhydroxyd*,  $HOJ(C_6H_5)(C_6H_{11})$ . Aus Jodobenzol und s-Jodosopseudocumol mit feuchtem Silberoxyd. — Chlorid. Kryst. Pulver, F.  $186^{\circ}$ . — Platindoppelsalz,  $C_{26}H_{32}Cl_6J_2Pt$ . Gelber, amorpher Nd. Zers. sich über  $168^{\circ}$ , F.  $183^{\circ}$ . — Golddoppelsalz,  $C_{15}H_{18}Cl_4JAu$ . Citronengelber, kryst. Nd., F.  $117^{\circ}$ . — Quecksilberdoppelsalz,  $C_{15}H_{18}Cl_3JHg$ . Weiße Nadeln aus A., F.  $161^{\circ}$ . — Bromid,  $C_{15}H_{18}BrJ$ . Weiße Nadeln aus W., F.  $173^{\circ}$ . — Jodid,  $C_{15}H_{18}J_2$ . Hellgelber, kryst. Nd. Zers. sich bei  $147^{\circ}$ . — Pyrochromat,  $C_{30}H_{32}O_7J_2Cr_2$ . Orangefarbiges, kryst. Pulver. Explodiert bei  $184^{\circ}$ . — *p-Tolyl-s-pseudocumyljodiniumhydroxyd*,  $HOJ(C_7H_7)(C_6H_{11})$ . Aus Jodotoluol u. Jodosopseudocumol mit feuchtem Silberoxyd. — Chlorid,  $C_{18}H_{19}ClJ$ . Weiße Nadeln aus W., F.  $171^{\circ}$ . — Platindoppelsalz,  $C_{32}H_{36}Cl_6J_2Pt$ . Goldglänzende Blättchen aus A. Schwärzt sich bei  $165^{\circ}$  u. sintert ohne scharfen F. — Golddoppelsalz,  $C_{16}H_{19}Cl_4JAu$ . Citronengelbe Nadeln, F.  $71^{\circ}$ , l. in A. — Quecksilberdoppelsalz,  $C_{16}H_{19}Cl_3JHg$ . Weiße Nadeln, F.  $81^{\circ}$ , l. in h. W. u. A. — Bromid,  $C_{16}H_{19}BrJ$ . Weißes, kryst. Pulver, F.  $148^{\circ}$ . — Jodid,  $C_{16}H_{19}J_2$ . Hellgelbes Pulver. Zers. sich über  $108^{\circ}$ . — Pyrochromat,  $C_{32}H_{36}O_7J_2Cr_2$ . Orangefarbige Nadeln aus W., zers. sich bei  $149^{\circ}$ , zll. in W. — *Dichlorvinyl-s-pseudocumyljodiniumsalze*,  $XJ(C_6H_{11})(CCl=CHCl)$ —Chlorid. Aus s-Pseudocumyljodidchlorid u. Acetylsilber-silberchlorid mit W. Wird mit HCl gefällt, F.  $169^{\circ}$ , l. in W. und A. — Platindoppelsalz,  $C_{22}H_{24}Cl_{10}J_2Pt$ . Fleischfarbiges Krystallpulver. Zers. sich über  $100^{\circ}$ , F.  $150^{\circ}$ , wl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Golddoppelsalz,  $C_{11}H_{12}Cl_6JAu$ . Citronengelber, kryst. Nd. Bräunt sich bei  $108^{\circ}$ , F. gegen  $134^{\circ}$ . — Bromid,  $C_{11}H_{12}Cl_2BrJ$ . Unbeständiger, amorpher, weißer Nd., F.  $131^{\circ}$ . — Jodid,  $C_{11}H_{12}Cl_2J_2$ . Gelber, amorpher Nd., sehr zersetzlich, F.  $96^{\circ}$ .

*p-Dichlor-s-jodpseudocumol*,  $C_6H_9Cl_2J = C_6(CH_3)_3^{1,2,4}(Cl_2)^{3,6}J^5$ . Aus s-Jodpseudocumol in Chlf. beim Einleiten von Chlor ohne Kühlung. Krystalle aus Bzl., F.  $188$  bis  $189^{\circ}$ . Liefert mit Chlor kein Jodidchlorid. (LIEBIGS Ann. 385. 341—51. 7/12. [11/10.] 1911. Freiburg i. B. Chem. Lab. d. Univ.) POSNER.

Hermann Emde, *Spaltung des Phenäthyltrimethylammoniums*. (Vgl. Apoth.-Ztg. 26. 785; C. 1910. II. 1478). Bei einer Wiederholung seines ersten Vers. zur

Spaltung des Phenäthyltrimethylammoniumchlorids durch Na-Amalgam mit größeren Materialmengen hat Vf. festgestellt, daß bei der Spaltung nicht Äthylbenzol, sondern *Styrol* gebildet wird. Phenäthyltrimethylammoniumchlorid wird also in wss. Lsg. durch Na-Amalgam nicht anders gespalten, als durch h. Natronlauge. — Das für die Spaltung nötige *Phenäthylamin*,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ , stellte sich Vf. jetzt durch Reduktion von rohem Benzyleyanid mittels Na und A. dar. Methyliert wurde das Phenäthylamin durch Dinethylsulfat. Die Überführung des gebildeten Phenäthyltrimethylammoniummethylsulfats in das korrespondierende Chlorid erfolgte durch Kochen der wss. Lsg. mit  $BaCl_2$ . (Apoth.-Ztg. 27. 18—19. 6/1. 1912. [Dez. 1911.] Straßburg. Chem. Lab. d. Univ.)

DÜSTERBEHN.

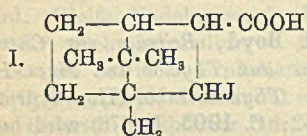
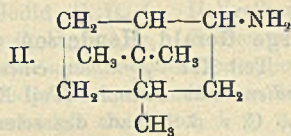
George Gerald Henderson und Robert Boyd, *Beiträge zur Chemie der Terpene*. Teil XII. *Synthese eines Menthadiens aus Thymol und eines Diäthylcyclohexadiens aus Phenol*. (Teil XI.: S. 338.) *Thymomenthol* (Hexahydrothymol) (BRUNEL, C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 252; C. 1905. I. 678) wird beim Erhitzen mit  $KHSO_4$  oder  $P_2O_5$  oder wasserfreier Oxalsäure in *Δ<sup>3</sup>-Menthen*, Kp. 167 bis 169°,  $D_{20}^{20}$  0,8188,  $n_D = 1,45363$ , verwandelt. Beim Arbeiten mit Oxalsäure entsteht als Zwischen- und Nebenprod. *Oxalsäurethymomenthylester*,  $C_{22}H_{38}O_4 = C_2O_4(C_{10}H_{18})_2$ , Prismen aus A., F. 90°, sll. in Ä., Bzl., Chlf., zll. in A., PAe., unl. in W. — *Δ<sup>3</sup>-Menthen* vereinigt sich mit Br in Eg. zu einem *Menthendibromid*,  $C_{10}H_{18}Br_2$ , farblose, zähe Fl., Kp.<sub>30</sub> 125—128°, wenig beständig, das beim Kochen mit alkoh. KOH in *Δ<sup>2,4</sup>-Menthadien*,  $C_{10}H_{18}$ , übergeht, farblose Fl., Kp. 173,5°,  $D_{20}^{20}$  0,8337,  $n_D = 1,46539$ , reduziert  $KMnO_4$ , entfärbt Br-Lsg., absorbiert Luft-sauerstoff (vgl. BERKENHEIM, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 25. 690).

*1,3-Diäthylcyclohexan-5-ol*,  $C_{10}H_{20}O$ , aus 3,5-Diäthylphenol (JANNASCH, RATHJEN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 2392; C. 99. II. 755) beim Überleiten mit H über Ni bei 160—170°, farblose Fl., Kp. 203—205°,  $D_{20}^{20}$  0,8945,  $n_D = 1,46450$ , liefert bei mehrtägigem Kochen mit wasserfreier Oxalsäure *1,3-Diäthyl-Δ<sup>4</sup>-cyclohexen*,  $C_{10}H_{18}$ , Kp. 163—166°,  $D_{20}^{20}$  0,83141,  $n_D = 1,46519$ , neben etwas Diäthylcyclohexadien, wobei Diäthyleylohexyloxalat Zwischenprod. ist. — *1,3-Diäthyl-Δ<sup>4</sup>-cyclohexen* vereinigt sich mit Br in Eg. zu einem wenig beständigen *Diäthylcyclohexendibromid*,  $C_{10}H_{18}Br_2$ , schweres Öl, das beim Erhitzen mit alkoh. KOH *1,3-Diäthyl-Δ<sup>3,5</sup>-cyclohexadien*,  $C_{10}H_{18}$ , farblose Fl., Kp. 166—168°,  $D_{20}^{20}$  0,8659,  $n_D = 1,47575$ , liefert. (Journ. Chem. Soc. London 99. 2159—64. Dez. 1911. The Glasgow and West of Scotland Technical College. Chem. Department.)

FRANZ.

J. Bredt und W. Hilbing, *Über Bornylen aus β-Jodhydrobornylen-carbonsäure, über Dibrombornylen-carbonsäure und Dihydrobornylen-carbonsäure*. Zur Darst. der *Bornylen-carbonsäure* (vgl. BREDT und SANDKUHL, LIEBIGS Ann. 366. 1; C. 1909. II. 436) sei bemerkt, daß die beiden isomeren bei der Elektroreduktion der *Camphor-carbonsäure* erhaltenen *Borneol-carbonsäuren* nicht getrennt, sondern gleich mit Acetylchlorid behandelt wurden. Die Acetylborneol-carbonsäure und die verschiedenen Anhydride, die daneben entstehen, lassen sich leicht durch Dest. in Bornylen-carbonsäure überführen. Zur Elektroreduktion eignet sich der in der folgenden Abhandlung angeführte App. Die in guter Ausbeute erhaltene *Bornylen-carbonsäure* liefert, aus Aceton umkrystallisiert, große, klare Krystalle. Die durch Dest. in einem Destillierapp. mit elektrisch heizbarer Abflußvorrichtung (vgl. BREDT und VAN DER MAAREN, LIEBIGS Ann. 367. 354; C. 1909. II. 1290) gereinigte S. zeigt Kp.<sub>13</sub> 156—157°. Das *Anhydrid*, Kp.<sub>21—22</sub> 236°, liefert ein gelbrotes Destillat, das beim Umkrystallisieren aus A. weiße Krystalle, F. 96—97°, bildet, wobei ein Teil verestert wird. *Bornylen-carbonsäure-äthylester*, Kp.<sub>16</sub> 121—122°. Zur Darst. der *β-Jodhydrobornylen-carbonsäure*,  $C_{11}H_{17}O_2J$  (I), wurde Bornylen-carbonsäure in Eg.

mit HJ-Gas unter Kühlung gesättigt, wobei sich die Jodcarbonsäure als untere gelbe Schicht abscheidet, die bald zu Krystallen erstarrt. Zur Reinigung diene wie bei den analogen  $\beta$ -Chlor- und  $\beta$ -Bromsäuren (vgl. LIEBIGS Ann. 366. 41; C. 1909. II. 436) das aus Sodalsg. schön krystallisierende Na-Salz. Hierbei wurde als Nebenprod. wie dort dieselbe *Oxysäure*,  $C_{11}H_{18}O_3$ , F. 171° (korr.), unl. in Ä., aus der Mutterlauge des Na-Salzes durch Ansäuern erhalten, die aber trotz des gleichen F. nicht mit *cis-trans*-Borneolcarbonsäure identisch ist. Die freie Jodcarbonsäure bildet aus verd. Essigsäure nadelförmige Krystalle, F. 129—130°. Beim Erhitzen des Na-Salzes in alkal. Lsg. wurde neben Borynlencarbonsäure reines *Borynlen* erhalten.  $Kp_{p.745,5}$  146°, F. 113°,  $[\alpha]_D^{10} = -23,94^\circ$  in Bzl.,  $c = 8,23$ .

 $\beta$ -Jodhydroborynlencarbonsäure

Aminohydroborynlen

Beim Erhitzen des Borynlens mit Eg. und 50%ig.  $H_2SO_4$  16 Stdn. im Rohr auf 70° wird ein *Acetat* erhalten, das im Geruch an *Isobornylacetat* erinnert.  $Kp_{14}$  103—104°. Beim Verseifen wurde ein Körper erhalten, der nach F. u. Erstarrungspunkt auf ein uneinheitliches *Borneol* schließen ließ.

*Dibromborynlencarbonsäure*,  $C_8H_{14}$   $\left\langle \begin{array}{l} \text{CBr}\cdot\text{COOH} \\ \text{CHBr} \end{array} \right.$ . Beim Versetzen von Borynlencarbonsäure in  $CCl_4$  mit Br unter Kühlung scheiden sich beim Stehen Krystalle ab, die nach der Reinigung über das Na-Salz Nadeln, F. 159—160°, lieferten. —

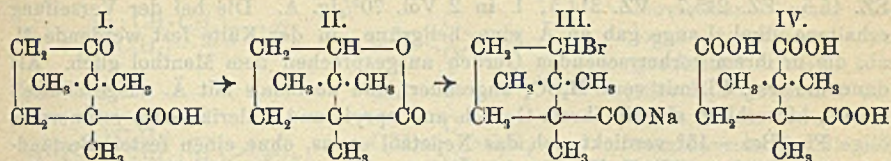
*Hydroborynlencarbonsäure*,  $C_8H_{14}$   $\left\langle \begin{array}{l} \text{CH}\cdot\text{COOH} \\ \text{CH}_2 \end{array} \right.$ , erhalten durch Reduktion der  $\beta$ -Jodhydroborynlencarbonsäure.  $Kp_{22}$  171°; F. 86—89°. *Chlorid*;  $Kp_{14}$  114—115°. — *Hydroborynlencarbonsäureamid*. Darst. durch Eintragen von Chlorid in konz., wss.  $NH_3$ -Lsg.; Krystalle aus A.; F. 166—167°. Aus dem Säureamid wurde nach der A. W. HOFMANNschen Rk. das *Aminohydroborynlen* (II.) gewonnen. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 84. 778—86. 4/12. 1911.) ALEFELD.

J. Bredt, *Über die Elektroreduktion der Camphononsäure zu cis- und cis-trans-Camphononsäure und über Camphonololacton*. (Mitbearbeitet von Wilhelm Lund u. August Amann.) Das Verf. zur Darst. der *Camphononsäure* (I.) (vgl. LAPWORTH u. LENTAN, Journ. Chem. Soc. London 79. 1287; C. 1901. II. 1308) wurde dahin abgeändert, daß zunächst aus dem *Camphansäureamid* durch Lösen in 10%ig. h. NaOH u. Fällen der k. Lsg. mit HCl die freie *Oxycampheraminsäure*, F. 155—156°, dargestellt und das Na-Salz dieser S. der HOFMANNschen Rk. unterworfen wurde, wodurch die Ausbeute auf 67—69% gesteigert wurde. Die reine *Camphononsäure*, F. 228,5—229,5°, gab bei der elektrolitischen Reduktion an Hg-Kathoden ein Gemisch zweier stereoisomerer Oxysäuren, der *cis-Camphononsäure* und der *cis-trans-Camphononsäure*, F. 248—249°. Die *cis*-Säure geht beim Erhitzen in das *Camphonololacton*, F. 161°, über (vgl. Journ. f. prakt. Ch. [2] 83. 404; C. 1911. I. 1818). Die Apparatur zur Elektroreduktion in alkalischer Lösung (vgl. LIEBIGS Ann. 366. 13; C. 1909. II. 436) wurde wesentlich verbessert (vgl. auch ELBS, Chem.-Ztg. 17. 209; C. 93. I. 517). In dem im Original abgebildeten App. wurde zunächst das K-Amalgam hergestellt durch Elektrolyse und dann je 10—12 g *Camphononsäure*, die in 1000 ccm W. mit 25 g  $K_2CO_3$  gel. waren, mit einer Stromstärke von 8—10 Amp. und einer Spannung von 16—20 Volt in ca. 7 Stdn. reduziert.



*Camphonolacton* (II.),  $C_9H_{14}O_2$ . Das Gemisch der beiden isomeren Camphonol-säuren zeigte den einheitlichen F. 199°. Bei der Dest. spaltete die *cis*-Säure W. ab. Das von S. mit  $Na_2CO_3$  befreite Lacton zeigte Kp. 239,2°, F. 160—161°,  $[\alpha]_D^{17}$  in alkoh. Lsg. = -16,2, C = 6,40. — *cis*-Camphonolsäure, F. 189° bei langsamem Erhitzen;  $[\alpha]_D^{20}$  = +33,4 in alkoh. Lsg., C = 10,4, spaltet sehr leicht W. ab.

Die *cis-trans*-Camphonolsäure,  $C_9H_{16}O_3$ , wurde durch  $Na_2CO_3$  aus dem Gemisch der destillierten Camphonolsäuren isoliert. Krystalle, F. 249—250°.



Die Reduktion der Camphononsäure mit K-Amalgam ohne elektrischen Strom lieferte dieselben Prodd. wie die Elektroreduktion, dauerte aber viel länger: 5 g waren in 2 Tagen mit 1500 g Amalgam unter Erwärmen reduziert.

Beim Schütteln des Camphonolactons mit bei 0° gesättigtem HBr 48 Stdn. wurde  $\gamma$ -Bromcamphonansäure (III.) gebildet, Krystalle aus Lg., F. 146—147°, die beim Versetzen mit  $Na_2CO_3$  das Lacton zurückbildet. Bei der Oxydation des Camphonolactons und der *cis-trans*-Camphonolsäure mit konz.  $HNO_3$  5—6 Stdn. bei 100° entstand ein Öl, das sich als *Camphoronsäure* (IV.) erwies. Die Camphoronsäure ist somit das Zwischenprod. bei der Oxydation der Camphonolsäure u. des Camphonolactons zur Camphoronsäure, die ihrerseits in genetischer Beziehung zur Camphansäure steht. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 84. 786—99. 4/12. 1911.)

ALEFELD.

**Roure-Bertrand Fils**, *Analytische Charakteristik der ätherischen Öle aus der gewöhnlichen Pfefferminze und aus der sogenannten roten Pfefferminze*. Im Anschluß an eine ausführliche Abhandlung von A. und E. G. CAMUS über die angebauten Menthaarten (botanische Unters.) berichteten Vf. über die analytischen Resultate, die bei den Unterr. der äth. Öle der gewöhnlichen (I.) u. der sog. roten Pfefferminze (II.) gewonnen worden sind.

	I.		II.	
	1908	1911	1908	1911
D. <sup>16</sup> . . . . .	0,9191	0,9184	0,9170	0,9136
Drehungsvermögen im 100 mm-Rohr . . . . .	-10° 54'	-8° 2'	-16° 38'	-13° 44'
SZ. . . . .	0,8	0,8	1,0	1,2
EZ. . . . .	40,5	31,7	18,9	17,5
Estergehalt, berechnet als Menthylacetat . . . . .	14,3%	11,2%	6,7%	6,2%
Gebundenes Menthol . . . . .	11,3%	8,8%	5,2%	4,9%
VZ. des acetylierten Öles . . . . .	160,8	169,1	180,2	185,6
Gesamtmenthol . . . . .	50,9%	53,9%	58,0%	60,0%
Freies Menthol . . . . .	39,6%	45,1%	52,8%	55,1%
VZ. des reduzierten u. dann acetylierten Öles . . . . .	188,0	—	221,7	—
Menthol . . . . .	7,3%	—	16,8%	—

Die Öle sind in 1 Vol. 80%ig. A. l.; durch mehr A. wird die Lsg. getrübt. — Die Blätter der roten Pfefferminze liefern ca. 0,33, diejenigen der gewöhnlichen Pfefferminze 0,25% äth. Öl. Das Öl der gewöhnlichen Pfefferminze besitzt einen

feineren Geruch. (Wiss. u. industr. Berichte von ROURE-BERTRAND Fils [3] 4. 38 bis 40. Okt. 1911.) DÜSTERBEHN.

**Roure-Bertrand Fils**, *Summarische Untersuchung einiger ätherischer Öle. Ätherisches Öl aus Nepeta nepetella*. Das im September, nach beendigter Blüte, gesammelte Kraut lieferte 0,0598% eines gelben, etwas dicklichen äth. Öles.  $D^{20}$  1,03984,  $D^{32}$  1,02536, Drehungsvermögen  $+15^{\circ} 12'$ , des acetylierten Öles  $+17^{\circ} 20'$ , SZ. 45,5, EZ. 245,7, VZ. 314,5, l. in 2 Vol. 70%ig. A. Die bei der Verseifung erhaltene alkal. Lauge gab an Ä. eine hellgrüne, in der Kälte fest werdende M. ab, die in ihrem vorherrschenden Geruch ausgesprochen dem Menthol glich. Als dann die wss. Fl. mit verd.  $H_2SO_4$  angesäuert und nochmals mit Ä. ausgeschüttelt wurde, hinterblieb eine in ihrem Geruch an Capryl- und Valeriansäure erinnernde, ölige Fl. Bei  $-15^{\circ}$  verdickt sich das Nepetaöl etwas, ohne einen festen Bestandteil abzuscheiden. Mit  $FeCl_3$  gibt das Öl keine Färbung, mit Na-Disulfit vereinigt sich nur ein Teil des Öles.

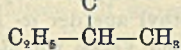
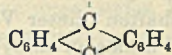
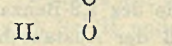
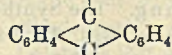
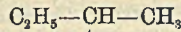
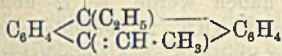
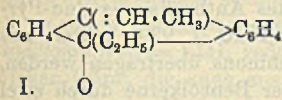
*Ylang-Ylangöl von Mayotte*. Untersucht wurden 3 Proben dieses Öles. Probe 1. und 2. zeigten folgende Konstanten.  $D^{15}$  0,9594, 0,9651, Drehungsvermögen  $-53^{\circ} 56'$ ,  $-45^{\circ} 16'$ , SZ. 1,3, 1,4, EZ. 129,7, 131,6, Estergehalt, ber. als  $C_{10}H_{17}COOCH_3$ , 45,4, 46,0%, VZ. des acetylierten Öles 167,0, 180,8, Gesamtalkoholgehalt, ber. als  $C_{10}H_{18}O$ , 52,5, 57,5%. Die Öle waren in 1 Vol. 95%ig. A. l.; auf Zusatz von mehr A. trat Trübung ein. Die dritte Probe Öl zeigte das Drehungsvermögen  $-4^{\circ} 4'$ .

*Capeöl*. Mit dem Namen „Cape“ werden in Französisch-Westafrika Blätter bezeichnet, welche von den eingeborenen Frauen als Parfüm benutzt werden. 9 kg dieser Blätter lieferten 25,8 g eines sehr leicht beweglichen, grünlichgelben Öles.  $D^{15}$  0,977, Drehungsvermögen  $+39^{\circ} 38'$ , SZ. 0,7, VZ. 109,2, l. in 1 Vol. 80%ig. A., dann leichte Trübung. Geruch anfangs an Patchouli erinnernd, beim Verdampfen der Probe aber eigenartig angenehm werdend. (Wiss. u. industr. Berichte von ROURE-BERTRAND Fils [3] 4. 41—44. Okt. 1911.) DÜSTERBEHN.

**M. Bakunin und E. Lanis**, *Photochemische Reaktionen der Nitrophenylindone*. Vff. berichten über Verss. betreffend die Einw. des Lichts auf a) *Phenyl-o-nitroindon* im festen Zustande in verschiedenen gefärbten Gläsern, sowie in Lsg. (Ä., Bzl., Chlf.,  $CCl_4$ , A. und Aceton) und b) auf *Phenyl-p-nitroindon*. Aus der o-Verb. entstehen dabei anscheinend drei, in reinem Zustande weiße Körper, F.  $218^{\circ}$ ,  $280^{\circ}$ , bezw.  $320^{\circ}$  — der letztere Körper entsteht auch als einziges Prod. bei Insolation der festen Verb. —, deren Konstitution sich noch nicht sicher ermitteln ließ. Die beiden höher schm. Körper sind beständiger als der dritte, F.  $218^{\circ}$ , der beim Schmelzen das ursprüngliche Indon zurückbildet. Die Verb., F.  $320^{\circ}$ , dürfte wohl ein Dimeres sein, doch läßt sich bisher nichts Bestimmtes über die Konstitution dieses Körpers und über die beiden anderen aussagen, da z. B. ihr Mol.-Gew. sich wegen ihrer Unlöslichkeit in den Solvenzien nicht ermitteln ließ. Die Verb., F.  $280^{\circ}$ , addiert Bzl. zu  $C_{15}H_9O_3N$ ,  $C_6H_6$ , verliert dieses aber auch leicht wieder. Weitere Unterss. sind über die Konstitution der Insolutionsprodd. noch erforderlich. (Gazz. chim. ital. 41. II. 155—84. 20/10. 1911. [Dezember 1910.] Neapel. Chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

**Latham Clarke und Paul Whittier Carleton**, *Die Einwirkung von Äthylmagnesiumbromid auf Anthrachinon*. HALLER und GUYOT (C. r. d. l'Acad. des sciences 138. 327; C. 1904. I. 814) erhielten bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid im Überschuß auf Anthrachinon 9,10-Diphenyl-9,10-dihydroxydihydroanthracen. GUYOT und STAEBLING (Bull. Soc. Chim. Paris 33. 375; C. 1906. I.

44) erhielten durch Einw. von Phenyl- und Naphthylmagnesiumbromid auf Anthrachinon analoge Verb. Vf. haben durch Einw. von überschüssigem Äthylmagnesiumbromid auf Anthrachinon das *9,10-Diäthyl-9,10-dihydroxydihydroanthracen* eine Diolverb. erhalten. Ist Anthrachinon im Überschuß, so entsteht Äthylloxanthranol. Das Diol wird in Form einer weißen, kristallinischen M. vom F. 172° erhalten.



Die Dimethyl- und Diäthyläther sind leicht herstellbar. Verss., Halogen einzuführen, sind gescheitert. Verd. HCl oder H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wandelt das Diol um in zwei Substanzen vom F. 161 und 226°, die beide gleiche Zus. und gleiches Mol.-Gew. haben u. sich nur

dadurch unterscheiden, daß die niedriger schmelzende Modifikation sich mit gelber Farbe in A. oder Bzl. löst, während die andere eine fluoreszierende Lsg. gibt. Vf. stellen für die Modifikation vom F. 161° Formel I. auf, die aus 2 Mol. der Diolverb. durch Austritt von 3 Mol. W. entstanden ist. Die Verb. ist ein Dihydroanthracenderivat. Durch Wanderung zweier Äthylgruppen von der 10-Stellung des Dihydroanthracenkernes in die 2-Stellung der Äthylidenseitenkette bildet sich die hochschmelzende Modifikation (II.), die somit eine sekundäre Butylgruppe enthält. Die Fluorescenz ist erklärt, weil der Körper ein Anthracenderivat ist.

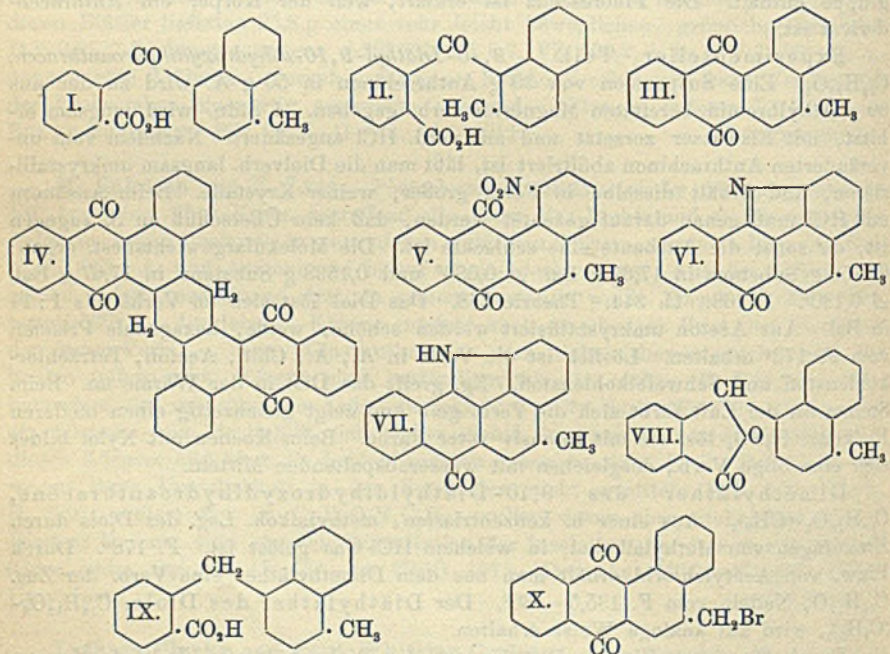
Experimenteller Teil. *9,10-Diäthyl-9,10-dihydroxydihydroanthracen*, C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>. Eine Suspension von 30 g Anthrachinon in 50 g Ä. wird zu der aus 90 g Äthylbromid bereiteten Magnesiumverb. gegeben. 4 Stdn. wird langsam erhitzt, mit Eiswasser zersetzt und mit verd. HCl angesäuert. Nachdem vom unveränderten Anthrachinon abfiltriert ist, läßt man die Diolverb. langsam umkristallisieren, und erhält dieselbe in Form großer, weißer Krystalle. Beim Ansäuern mit HCl muß genau darauf geachtet werden, daß kein Überschuß an S. zugegen ist, da sonst die Ausbeute eine schlechte ist. Die Molekulargewichtsbest. ergab: 0,0758 g Substanz in 17,67 g Bzl.  $\Delta$  0,080° und 0,1538 g Substanz in 17,67 g Bzl.  $\Delta$  0,130°. I. 268. II. 344. Theorie 268. Das Diol löst sich im Verhältnis 1:14 in Bzl. Aus Aceton umkristallisiert werden schöne, weiße, hexagonale Prismen vom F. 172° erhalten. Löslich ist die Verb. in A., Ä., Chlf., Aceton, Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff. Eg. greift das Diol in der Wärme an. Beim Stehen an der Luft färbt sich die Verb. gelb und zeigt gleichzeitig einen niederen F., konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> löst sie mit intensiv roter Farbe. Beim Kochen mit Xylol bildet sich eine ölige Verb., desgleichen mit wasserabspaltenden Mitteln.

Dimethyläther des *9,10-Diäthylidihydroxydihydroanthracens*, C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>·(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Aus einer h. konzentrierten, methylalkoh. Lsg. des Diols durch Hinzufügen von Methylalkohol, in welchem HCl-Gas gelöst ist. F. 178°. Durch Einw. von Acetylchlorid erhält man aus dem Dimethyläther eine Verb. der Zus. C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>O, Nadeln vom F. 135,5–136°. Der Diäthyläther des Diols, C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>·(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, wird auf analoge Weise erhalten.

Durch Einw. von Zinkstaub u. Eg. auf das Diol erhält man *Diäthylanthracen*. Durch Behandeln mit HCl wandelt sich das Diol unter Wasserabspaltung in zwei Modifikationen um. Die erste Modifikation (Formel I.) wird erhalten in Form gelber, rhombischer Platten vom F. 161°; II. in Methylalkohol, A., Aceton, Ä., Eg.; I. in Bzl. und Toluol. Die Molekulargewichtsbest. ergab 480, Theorie für C<sub>36</sub>H<sub>34</sub>O: 484.

Die zweite Modifikation (Formel II.) stellt gelbe Prismen vom F. 226° dar. Die Molekulargewichtsbest. der nicht ganz reinen Substanz ergab 425, Theorie für  $C_{26}H_{24}O$ : 484; l. in Bzl. und Toluol; ll. in Methylalkohol, A., Ä., Aceton und Eg. Alle Lsgg. zeigen Fluorescenz. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 1966—73. Dezbr. [30/8.] 1911. Cambridge. Mass. Chem. Lab. of HARVARD Univ.) STEINHORST.

**Roland Scholl und Walter Tritsch, Untersuchungen in der Reihe der Methyl-1,2-benzanthrachinone.** I. Mitteilung. Die Synthesen des Anthraflavons und Pyranthrons (SCHOLL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 346; C. 1910. I. 929) sollten aus der Reihe des Anthrachinons in die des 1,2-Benzanthrachinons übertragen werden, um festzustellen, welchen Einfluß der Austausch zweier Benzolkerne durch zwei Naphthalinkerne auf die Eigenschaften dieser Verb. haben werde. —  $\alpha$ - und  $\beta$ -Methylnaphthalin liefern mit Phthalsäureanhydrid und  $AlCl_3$  2 verschiedene Säuren, eine Übertragung von Methyl aus der  $\alpha$ - in die  $\beta$ -Stellung oder umgekehrt findet also dabei nicht statt (nach Verss. von R. WEITZENBÖCK verwandelt sich 1,1'-Dinaphthyl bei 3 1/2-stdg. Kochen mit 40 Tln.  $CS_2$  und 5 Tln.  $AlCl_3$  zum Teil in 2,2'-Dinaphthyl; weiße Blättchen aus A., F. 182—183°). Die Säure aus  $\alpha$ -Methylnaphthalin ist 4-Metho-1-naphthylphenylketon-2'-carbonsäure = I., die aus  $\beta$ -Methylnaphthalin 2-Metho-1-naphthylphenylketon-2'-carbonsäure = II. Das aus Säure I. mit konz.  $H_2SO_4$  entstehende 3-Methyl-1,2-benzanthroninon (III.) läßt sich in das gesuchte Dibenzanthraflavon (IV.) verwandeln, während die Säure aus  $\beta$ -Methylnaphthalin durch keines der üblichen Mittel zu einem Methylbenzanthrachinon kondensierbar ist.



Die Darst. von Dibenzpyranthron scheiterte an der Unmöglichkeit, das für die Synthese des Dimethyldibenzdianthrachinonyls erforderliche 4-Nitro-3-methyl-1,2-benzanthrachinon zu erhalten. Auch Nitrierung der durch Reduktion von 4-Metho-1-naphthylphenylketon-2'-carbonsäure erhältlichen 4-Metho-1-naphthylphenylmethan-2'-

carbonsäure = IX. führte nicht zum Ziel. — Vorsichtige Nitrierung von 3-Methyl-1,2-benzanthrachinon ergibt 3-Methyl-Bz-1-nitro-1,2-benzanthrachinon = V.; dieses wird bei der Reduktion zunächst in die entsprechende Aminoverb. verwandelt, deren  $\text{NH}_2$ -Gruppe aber sofort mit dem benachbarten Carbonyl reagiert unter B. von 3-Methyl-2,9-(N-)indoloanthron (VI.), das wie seine methylfreie Stammverb., das 2,9-(N-)Indoloanthron (SCHOLL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2370; C. 1911. II. 1346) die Eigenschaften eines echten Chinons, bezw. Chinonimids zeigt. Es reagiert mit Phenylhydrazin schon in der Kälte und wird dabei unter lebhafter Entw. von N zu einer aminophenolartigen Dihydroverb., dem 3-Methyl-O,N-dihydro-2,9-(N-)indoloanthron = VIII. reduziert. Letzteres löst sich in NaOH zu einer luftempfindlichen Kúpe, die auch aus VI. durch NaOH und Hydrosulfit erhalten werden kann und schwache Verwandtschaft zur ungebeizten Pflanzenfaser zeigt. — Eine Folge der chinoiden Natur des Methylindoloanthrons ist auch seine Neigung, sich zu polymerisieren; namentlich beim Erhitzen mit wasserhaltigen Lösungsmitteln geht es in eine fast schwarze Verb.  $\text{C}_{33}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{N}_2$  über, entstanden durch Dimerisation und Aufnahme von 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . Das Polymerisationsprod. zeigt noch das chemische Verhalten des monomeren Methylindoloanthrons und wird wie dieses durch Phenylhydrazon zu Methyl-dihydroindoloanthron reduziert.

Experimentelles. 2-Metho-1-naphthylphenylketon-2'-carbonsäure,  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_3$  = II., aus  $\beta$ -Methylnaphthalin und Phthalsäureanhydrid mit  $\text{AlCl}_3$  in  $\text{CS}_2$ ; Nadeln (aus Bzl. u. verd. A.), F. 190–191°, auch aus Eg. und  $\text{CCl}_4$  krystallisierbar. Wird durch konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  braunrot, dann violett gefärbt, bei höherer Temp. sulfuriert. Durch Essigsäureanhydrid und  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{PCl}_5$  erfolgt keine Kondensation. — Das  $\text{NH}_4$ -Salz ist ll. — Ba-Salz, weiße Kryställchen. — Die analog II. aus  $\alpha$ -Methylnaphthalin dargestellt und über das wl. und gut krystallisierende  $\text{NH}_4$ -Salz gereinigte 4-Metho-1-naphthylphenylketon-2'-carbonsäure,  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_3$  = I., bildet hellgelbe, große Krystalle (aus Chlf. oder wss. Aceton), F. 167–169°, wl. in Benzol, krystallisiert daraus mit Krystallbenzol. Fuchsinrot l. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Das  $\text{NH}_4$ -Salz krystallisiert anscheinend rhomboedrisch, das Ba-Salz bildet weiße Nadelchen. — Lacton der 4-Metho-1-naphthylphenylcarbinol-2'-carbonsäure,  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_3$  = VIII., aus dem  $\text{NH}_4$ -Salz der Säure I. mit sd., wss. Eg. und Zink; Ausbeute 70% der Theorie. Krystalle (aus  $\text{CCl}_4$ ), F. 163–164°; in der Kälte unl. in Lg., wl. in den meisten anderen Mitteln; ll. in Chlf., in der Hitze überall ll., ausgenommen Lg. Sehr beständig, selbst gegen sd. NaOH und  $\text{NH}_3$ ; orangerot l. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . — 4-Metho-1-naphthylphenylmethan-2'-carbonsäure,  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_3$  = IX., aus 4-metho-1-naphthylphenylketon-2'-carbonsäurem  $\text{NH}_4$  durch 16-stdg. Kochen mit 2-n. NaOH und Zinkstaub oder aus dem Lacton VIII. mit sd. wss. HJ und gelbem P; weiße, anscheinend rhombische Kryställchen (aus Eg. und  $\text{CCl}_4$ ), F. 183–184°; ll. in h. Ä., A., Chlf., unl. in Lg., wl. in k., konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit rotgelber Farbe unter Kondensation zu 3-Methyl-1,2-benzanthron-10.  $\text{NH}_4$ -Salz, ll. in W.; Ba-Salz, weiße Nadelchen.

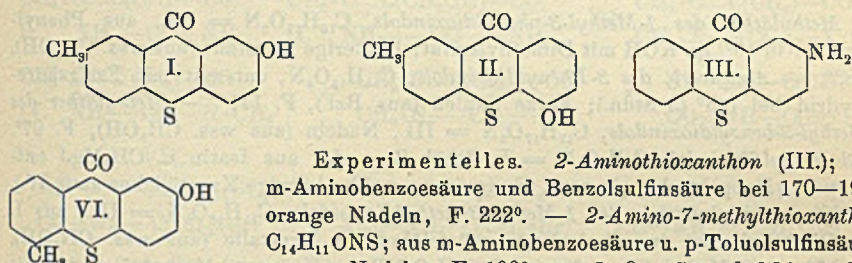
Zur Darst. von 3-Methyl-1,2-benzanthrachinon,  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_2$  = III., erhitzt man das  $\text{NH}_4$ -Salz der 4-Metho-1-naphthylphenylketon-2'-carbonsäure  $2\frac{1}{2}$  Stdn. mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf 60–62°, gießt in W. und kocht den Nct. mit  $\text{NH}_3$  aus; Ausbeute 66% der Theorie. Gelbe Nadeln (aus Eg., Bzl. oder Aceton), F. 176–177°, sublimierbar. Gibt mit w. verd. NaOH und etwas Na-Hydrosulfit eine rote Kúpe, die schwache Verwandtschaft zur ungebeizten Pflanzenfaser zeigt. — Beim Erhitzen von 4-Metho-1-naphthylphenylketon-2'-carbonsäure mit  $\text{PCl}_5$  oder  $\text{PCl}_3$  und  $\text{AlCl}_3$  entsteht kein 3-Methyl-1,2-benzanthrachinon, sondern ein zwar alkaliunl., aber nicht küpendes Prod. vielleicht dimerer Natur, in welchem das Carboxyl des einen Moleküls in die o-Stellung zum Methyl des anderen Moleküls eingegriffen hat. — Erhitzt man 1 Tl. 3-Methyl-1,2-benzanthrachinon mit 15 Tln. KOH, 17 Tln. A. und etwas Na-Acetat

im offenen Gefäß langsam auf 160°, hält dann unter Rückfluß 1 Stde. bei dieser Temp., nimmt in W. auf u. leitet durch die Lsg. Luft bis zur fast völligen Farblosigkeit, so erhält man *1,2,1',2'-Dibenzanthraflavon*,  $C_{38}H_{20}O_4$  = IV.; orangerote Nadeln (aus sd. Nitrobenzol), unl. in den tiefsd. Mitteln, auch in Eg., Xylol und Cumol. Mit verd. NaOH und Hydrosulfid entsteht eine gelbrote Küpe mit violetterm Strich, die ungebeizte Baumwolle gelb anfärbt; beim Verhängen, rascher mit Hypochlorit, erhält man ein leuchtendes Gelbrot mit lachsrotem Strich. Die Färbungen sind äußerst beständig gegen Chemikalien, aber weniger lichtecht als die mit Pyranthron. — Mit KOH allein gibt 3-Methyl-1,2-benzanthrachinon bei 320—340° einen silbergrau färbenden Küpenfarbstoff.

Bei der Nitrierung des 3-Methyl-1,2-benzanthrachinons erfolgt leicht Oxydation unter B. alkalilösl. Nitroxykörper. Man versetzt 45 ccm entfärbte  $HNO_3$  (D. 1,52) bei 0° mit einer k. Mischung von 36 ccm Eg. und 9 ccm Essigsäureanhydrid und etwas Harnstoff, trägt 3 g 3-Methyl-1,2-benzanthrachinon ein und gießt nach ca. 8 Min. in W. — *3-Methyl-Bz-1-nitro-1,2-benzanthrachinon*,  $C_{19}H_{11}O_4N$  = V., gelbbraune Krystalle (aus Eg.), F. 248—251°, unl. in sd. NaOH. — *3-Bromomethyl-1,2-benzanthrachinon*,  $C_{19}H_{11}O_2Br$  = X., aus 3-Methyl-1,2-benzanthrochinon in sd. Eg. mit Br und etwas J und Fe (3 Stdn.); gelbgrüne Krystalle (aus Eg.), F. 219—221°, enthält das Br in sehr loser Bindung und gibt es schon bei kurzem Kochen mit verd. methylalkoh. KOH zum größten Teil ab. Beim Verschm. mit alkoh. KOH entsteht schon von 140—145° an wie aus der nichtbromierten Verb. Dibenzanthraflavon. — Durch 6-stdg. Erhitzen von 3-Methyl-1,2-dibenzanthrachinon mit überschüssigem Br im Rohr auf 100° erhält man ein *Pentabrom-3-methyl-1,2-dibenzanthrachinon*,  $C_{19}H_7O_2Br_5$ ; gelbes Pulver, gibt eine rote Küpe mit schwacher Verwandtschaft zur Pflanzenfaser; die verhängten Färbungen sind gelbbraun. Beim Verschmelzen mit KOH entsteht eine alkal. Carbonsäure; die Pentabromverb. enthält also vermutlich die Gruppe  $-CBr_3$ . — *3-Bromomethyl-Bz-1-nitro-1,2-benzanthrachinon*,  $C_{19}H_{10}O_4NBr$  (analog V. und X.), wird aus Verb. X. wie V. aus III. erhalten; gelbe Krystalle (aus Eg.), F. 215—225° unter Zers. und vorheriger Sinterung. Gibt bei der Reduktion ein Derivat des 2,9-(N)-Indoloanthrens.

*3-Methyl-O,N-dihydro-2,9-(N)-indoloanthron*,  $C_{19}H_{13}ON$  = VII., entsteht durch 5—10 Min. langes Kochen von 3-Methyl-Bz-1-nitro-1,2-benzanthrachinon mit der 5-fachen Menge Phenylhydrazin; grüner Nd., wl. in k. A., zll. in k. Ä., ll. in h. A., sll. in h. Ä. mit brauner Farbe und grüner Fluorescenz; die Fluorescenz deutet darauf hin, daß die Verb. in den Lsgg. zum Teil in der Aminophenolform enthalten ist. Oxydiert sich trocken langsam, rasch in der braunen alkal. Lsg. an der Luft; wl. in verd. HCl mit roter Farbe. Die alkal. Lsg. färbt Baumwolle braun; die Färbung geht beim Waschen in Olivgrün (Hydrolyse), beim Verhängen in Violettbraun (Oxydation) über. — *3-Methyl-2,9-(N)-indoloanthron*,  $C_{19}H_{11}ON$  = VI., aus der alkal. Lsg. von VII. beim Durchleiten von Luft; violetter Nd., u. Mk. kristallinisch, wl. in organischen Mitteln mit brauner Farbe. Schm. noch nicht bei 360°, polymerisiert sich aber wahrscheinlich schon vorher. Mit Phenylhydrazin entsteht unter heftiger Rk. die Dihydroverb. VII., ebenso mit alkal. Hydrosulfid. Beim Erhitzen mit wasserhaltigen Lösungsmitteln (Eg., A., Amylalkohol), am besten bei  $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen mit 50 Tln. Eg., erhält man das schwarze *Polymerisationsprodukt*  $C_{38}H_{24}O_3N_2$ , das sich gegen Phenylhydrazin, NaOH + Hydrosulfid etc. wie das Monomere verhält. — Ähnliche dunkelgefärbte Prodd. entstehen aus 3-Methyl-Bz-1-nitro-1,2-benzanthrachinon beim Erhitzen mit den für die Reduktion von Nitroanthrachinon üblichen Mitteln, wie  $Na_2S$  und  $(NH_4)_2S$ , auch durch Elektroreduktion in saurer Lsg. bei 95—100° oder durch Erhitzen mit  $NH_3$  auf 120—130° u. 195°; ferner aus 3-Bromomethyl-Bz-1-nitro-1,2-benzanthrachinon mit  $Na_2S$  und  $(NH_4)_2S$ . (Monatshefte f. Chemie 32. 997—1018. 11/11. [6/7.\*] 1911.) HÖHN.

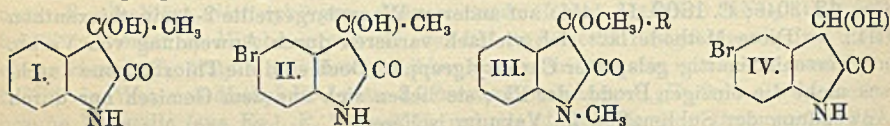
Harold Christopher und Samuel Smiles, *Synthese von Thioxanthonderivaten*. Teil IV. *Synthese aus aromatischen Sulfinssäuren*. (III. vgl. CLARKE, SMILES, Journ. Chem. Soc. London 99. 1535; C. 1911. II. 1240.) Die Kondensation aromatischer Sulfinssäuren zu Thioxanthonderivaten findet leicht statt bei Oxy- u. Aminoderivaten des Benzols, sowie besser bei bloßer Erwärmung als bei Anwendung von warmer Schwefelsäure als Kondensationsmittel. Vorteilhaft ist ein Überschuß von Sulfinssäure. — Für die aus p-Toluolsulfinssäure u. m-Oxybenzoesäure erhaltene Thioxanthonverb. ziehen die Vf. die Formulierung I., welche p-Kondensation annimmt, der Formel II. vor. Diese Annahme wird dadurch gestützt, daß auch p-Kondensation eintritt, wenn Benzolsulfinssäure und m-Aminobenzoesäure aufeinander wirken. Das hierbei entstehende Prod. ist identisch mit dem von F. MAYER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3046; C. 1909. II. 1455) auf anderem Wege dargestellte 2-Aminothioxanthon (III.). — Diese Methode läßt sich vielfach variieren durch Anwendung von Verb. mit verschiedenartig gelagerter Carboxylgruppe. Doch sind die Thioxanthone durchaus nicht die einzigen Prodd. der Rk.; sie ließen sich aus dem Gemisch nur durch Anwendung der Sublimation im Vakuum isolieren.



Experimentelles. 2-Aminothioxanthon (III.); aus m-Aminobenzoesäure und Benzolsulfinssäure bei 170–190°; orange Nadeln, F. 222°. — 2-Amino-7-methylthioxanthon, C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>ONS; aus m-Aminobenzoesäure u. p-Toluolsulfinssäure; orange Nadeln; F. 190°. — 2-Oxy-7-methylthioxanthon, C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>S (I.); aus m-Oxybenzoe- u. p-Toluolsulfinssäure bei 190° nach 4 Stdn.; citronengelbe, metallglänzende, sublimierbare Nadeln; F. 217°; l. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit glänzend grüner Fluorescenz. — Na-Salz, orangegelbe Nadeln (aus h. Eg.). — 2-Oxy-5-methylthioxanthon, C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>S (IV.); aus m-Oxybenzoesäure u. o-Toluolsulfinssäure; gelbe Nadeln; F. 211°. — Oxythioxanthon, C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>S; aus o-Thiolbenzoesäure und verhältnismäßig (vgl. DAVIS, SMILES, Journ. Chem. Soc. London 97. 1290; C. 1910. II. 1227) viel Phenol in Ggw. von warmer, konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; citronengelbe, metallischglänzende, im Vakuum bei 200° sublimierbare Nadeln; F. 243°; swl. in k. Solvenzien. — Na-Salz, orange Nadeln; fast unl. in k. W. (Journ. Chem. Soc. London 99. 2046–51. Nov. 1911. Org.-chem. Lab. Univ. Coll. London.) BLOCH.

Moritz Kohn und Alfons Ostersetzer, *Einige neue Abkömmlinge des Dioxindols*. (Vgl. KOHN, Monatshefte f. Chemie 31. 747; C. 1910. II. 1140.) Durch Einw. von Methylmagnesiumjodid auf Isatin entsteht 3-Methylidioxindol = I., das eine weitgehende Ähnlichkeit mit dem Dioxindol aufweist. Es liefert wie dieses schon mit Bromwasser in der Kälte eine Monobromverb. — 5-Bromisatin gibt mit CH<sub>3</sub>MgJ das 3-Methyl-5-bromdioxindol (II.), mit C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>MgJ das analog gebaute 3-Phenyl-5-bromdioxindol. — Durch Dimethylsulfat und KOH lassen sich die substituierten Dioxindole mit tert. Hydroxyl in Dimethylderivate überführen, die ein Methyl, das im ZEISELSchen App. glatt als Methoxyl abgespalten wird, am Sauerstoff, das 2. am Stickstoff enthalten (III.); eine Best. des N-Methyls nach HERZIG-MEYER erwies sich als nicht ausführbar. — Die Struktur der Monobromverb. aus Methylidioxindol konnte dadurch festgestellt werden, daß sie sich als identisch erwies mit dem aus Bromisatin und CH<sub>3</sub>MgJ entstehenden Brommethylidioxindol (II.). Bei der direkten Bromierung des Methylidioxindols geht also das Br in p-Stellung

zur Imidogruppe, entsprechend dem Verhalten des Isatins. Sehr wahrscheinlich spielt sich auch die Bromierung des Dioxindols in gleicher Weise ab, so daß dem Bromdioxindol von BAEYER u. KNOP (LIEBIGS Ann. 140. 19) die Formel IV. zugeschrieben ist. — Das Phenylldioxindol liefert mit Essigsäureanhydrid eine N-Monoacetylverb., das Methylldioxindol gibt unter gleichen Bedingungen ein Diacetat. — Bei der Darst. der Dioxindole (l. c.) trägt man zweckmäßig das Isatin in äth. Suspension in die Ätherlsg. der betreffenden Organomagnesiumverb. ein; dadurch wird vermieden, daß sich größere Mengen Isatin der Umsetzung entziehen. Durch kurzes Digerieren des Rohprod. mit einer zur Lsg. unzureichenden Menge stark verd. KOH bei Wasserbadtemp. lassen sich unverändertes Isatin und färbende Verunreinigungen zum größten Teil entfernen.



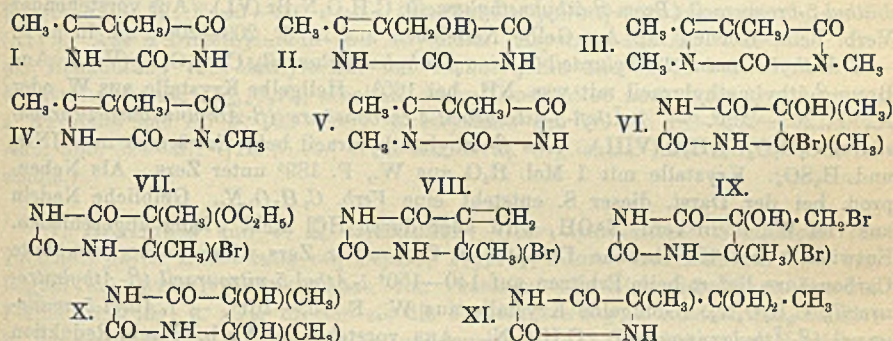
*Methyläther des 1-Methyl-3-phenylldioxindols*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$  = III., aus Phenylldioxindol in 10%ig. KOH mit Dimethylsulfat; blätterige Krystalle (aus wss.  $\text{CH}_3\text{OH}$ ), F. 83°. — *Acetylverb. des 3-Phenylldioxindols*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$ , entsteht mit Essigsäureanhydrid bei 145° (3 Stdn.); kurze Säulen (aus Bzl.), F. 141°. — *Methyläther des 1-Methyl-3-benzylldioxindols*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$  = III., Nadeln (aus wss.  $\text{CH}_3\text{OH}$ ), F. 97°. — *3-Methylldioxindol*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$  = I., durch Zers. der aus Isatin u.  $\text{CH}_3\text{MgJ}$  entstehenden Doppelverb. mit verd. Essigsäure; weiße, körnige Kryställchen (aus W.), F. 160°. — *Methyläther des 1-Methyl-3-methylldioxindols*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$  = III., aus I. mit Dimethylsulfat in alkal. Lsg.; würfelförmige Krystalle (aus wss.  $\text{CH}_3\text{OH}$ ), F. 78,5°. — *3-Methyl-5-bromdioxindol*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{NBr}$  = II., aus 3-Methylldioxindol mit Bromwasser oder aus 5-Bromisatin mit  $\text{CH}_3\text{MgJ}$ ; weiße, körnige Kryställchen (aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ ), bräunt sich bei 240°, F. 258° zu rotbrauner Fl.; unl. in W. — *Diäcetyl-3-methylldioxindol*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}$ , aus 3-Methylldioxindol mit Essigsäureanhydrid bei 145° (3 Stdn.); Blätter, u. Mk. Säulen (aus wss. A.), F. 125°. — *3-Phenyl-5-bromdioxindol*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{NBr}$ , dünne Stäbchen (aus A.), F. 243° zu brauner Fl. — *Methyläther des 1-Methyl-3-methyl-5-bromdioxindols*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{NBr}$  (analog III.), Nadeln (aus wss.  $\text{CH}_3\text{OH}$ ), F. 142°. (Monatshefte f. Chemie 32. 905—16. 11/11. [6/7.\*] 1911. Wien. II. Chem. Univ.-Lab. u. Lab. d. Handelsakad.) HÖHN.

**Robert Behrend und Wilhelm Kircher, Über die Kondensation von Methyluracil mit Formaldehyd.** Bei der Methylierung des Methyluracils mit Jodmethyl entstehen 1,4- und 3,4-Dimethyluracil. Die Vf. versuchten eines dieser beiden Dimethyluracile bequemer mit Hilfe von Formaldehyd und durch Reduktion des so entstehenden Oxymethylmethyluracils darzustellen, doch entsteht bei dieser Rk. keines der beiden genannten, sondern 4,5-Dimethyluracil (I.). Dasselbe konnte auch nach einer anderen Methode erhalten werden, die seine Konstitution beweist, nämlich aus  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -aminocrotonsäuremethylester und Cyansäure. Aus diesem Dimethyluracil wurden Tri- und Tetramethyluracile dargestellt und sein Verhalten gegen Brom untersucht.

*4-Methyluracil* liefert in saurer oder alkal. Lsg. mit Formaldehyd *5-Oxymethyl-4-methyluracil*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_2$  (II.). Tafeln oder sehr spitzwinklige Rhomben aus W.; wl. in A. und Ä. Zers. sich bei 305—310° unter Braunfärbung. —  $\text{NaC}_6\text{H}_7\text{O}_3\text{N}_2$ . Prismatische Nadeln; unl. in A. und Ä., l. in ca 10 Tln. sd. W. Das Oxymethylmethyluracil zerfällt beim Kochen mit W. in Formaldehyd u. Methyluracil. Liefert beim Kochen mit verd. Salzsäure eine Verb.  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{N}_4$ . Mikrokryst. Pulver; swl.



in W., A. und Ä., l. in Natronlauge, unl. in S. Zers. sich bei 303—307° unter Braunfärbung. — *4,5-Dimethyluracil* (*4-Methylthymin*),  $C_8H_9O_2N_2$  (I.). Aus Oxymethylmethyluracil durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure. Prismatische Blättchen oder sechsseitige Prismen mit 1 Mol.  $H_2O$  aus W. F. 294—296°. Wasserfreie Krystalle aus A., swl. in Ä. —  $NaC_8H_7O_2N_2$ . Seidenglänzende Nadeln; ll. in W. Bei der Reduktion des Oxymethylmethyluracils entsteht als Nebenprod. eine Verb.  $C_{11}H_{12}O_4N_4$ . Dieselbe Verb. entsteht auch, wenn man gleiche Mol. Oxymethylmethyluracil und Methyluracil mit starker Salzsäure erhitzt. Mkr. Kryställchen. Zers. sich bei 302—307°; swl. in sd. W., l. in Natronlauge, unl. in S. *4,5-Dimethyluracil* liefert bei der Methylierung mit Methyljodid und KOH nebeneinander *1,4,5-* und *3,4,5-Tri-* sowie *1,3,4,5-Tetramethyluracil*. Letzteres,  $C_8H_{12}O_2N_2$  (III.), bildet langgestreckte Prismen aus A. F. 123—125,5°; ll. in A. und Ä., sl. in W. — *1,4,5-Trimethyluracil*,  $C_7H_{10}O_2N_2$  (IV.). Prismatische Nadeln aus W. F. 220,5—222°; zll. in W., A. und Chlf., wl. in Ä. — *3,4,5-Trimethyluracil*,  $C_7H_{10}O_2N_2$  (V.). Prismatische Nadeln aus A. F. 172—174°; ll. in W. und A., wl. in Ä.



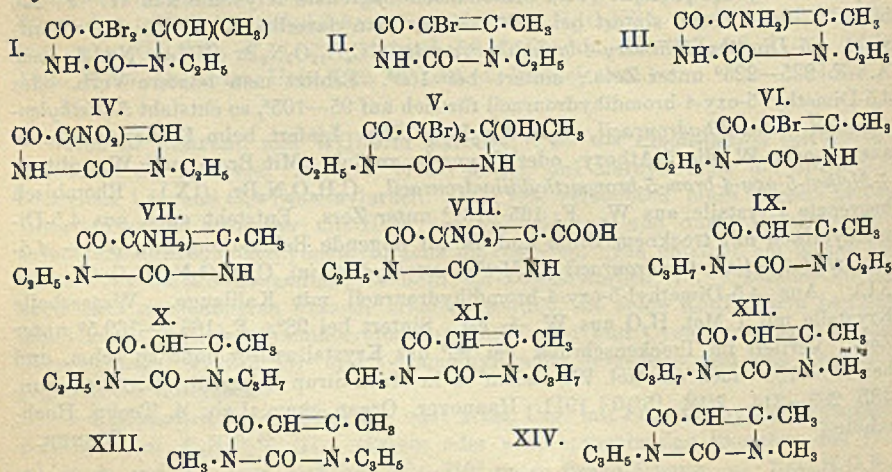
*4,5-Dimethyluracil* (s. oben) entsteht auch aus  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -aminocrotonsäureester in Ä. mit Cyansäure. Es liefert mit Brom und W. *4,5-Dimethyl-5-oxy-4-bromdihydrouracil*,  $C_8H_9O_3N_2Br$  (VI.). Rhombisch begrenzte Krystalle aus W. F. 226 bis 227° unter Zers., sintert bei 220°. Kocht man dasselbe mit absol. A., so entsteht *4,5-Dimethyl-5-äthoxy-4-bromdihydrouracil*,  $C_8H_{13}O_3N_2Br$  (VII.). Nadeln aus A. F. 225—226° unter Zers.; sintert bei 160°. Erhitzt man letztere Verb. oder *4,5-Dimethyl-5-oxy-4-bromdihydrouracil* für sich auf 95—105°, so entsteht *5-Methylen-4-methyl-4-bromdihydrouracil*,  $C_8H_7O_2N_2Br$  (VIII.). Liefert beim Umkrystallisieren aus A. oder W. die 5-Äthoxy- oder Oxyverb. zurück. Mit Brom und W. gibt es *4-Methyl-5-oxy-4-brom-5-brommethylidihydrouracil*,  $C_8H_9O_3N_2Br_2$  (IX.). Rhombisch begrenzte Krystalle aus W. F. 165—167° unter Zers. Entsteht auch aus *4,5-Dimethyluracil* mit trockenem Brom und darauf folgende Behandlung mit W. — *4,5-Dimethyl-4,5-dioxydihydrouracil* (*O-Methylacetylhydantoin*),  $C_8H_{10}O_4N_2, H_2O$  (X. oder XI.). Aus *4,5-Dimethyl-5-oxy-4-bromdihydrouracil* mit Kalilauge. Wasserhelle Krystalle mit 1 Mol.  $H_2O$  aus W. + Eg. Sintert bei 98°. F. 168,5—169,5° unter Zers. Verliert im Trockenschrank bei 93° das Krystallwasser ohne zu schm. und bei 106—108° noch ein Mol. W., indem es in einen Sirup übergeht. (LIERIGS Ann. 385. 293—314. 7/12. [5/10.] 1911. Hannover. Organ.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.)

POSNER.

Robert Behrend und Oskar Bückendorf, *Über Alkylderivate des Methyluracils*. Bei der Äthylierung von Methyluracil mit Bromäthyl entstehen nebeneinander *4-Methyl-1-äthyluracil* ( $\beta$ -Äthylmethyluracil), *4-Methyl-3-äthyluracil* ( $\alpha$ -Äthyl-

*methyluracil*) und *4-Methyl-1,3-diäthyluracil* (vgl. LIEBIGS Ann. 353. 242; C. 1907. II. 303), deren Trennung voneinander genau beschrieben wird.

*4-Methyl-4-oxy-3-äthyl-5-dibromdihydrouracil* (*Dibromoxy-α-äthylmethyluracil*),  $C_7H_{10}O_3N_2Br_2$  (I.). Aus  $\alpha$ -Äthylmethyluracil mit W. und Brom. Krystall. Pulver, F. ca. 160°, bei 170° Zers., wl. in W., unl. in A. — *4-Methyl-3-äthyl-5-bromuracil* (*Brom-α-äthylmethyluracil*),  $C_7H_9O_2N_2Br$  (II.). Aus *Dibromoxy-α-äthylmethyluracil* beim Kochen mit A. Farblose Krystalle, F. 234—236° unter Dunkelfärbung, swl. in W., A. und Ä. — *4-Methyl-5-amino-3-äthyluracil* (*Amino-α-äthylmethyluracil*),  $C_7H_{11}O_2N_3$  (III.). Aus *Brom-α-äthylmethyluracil* mit wss.  $NH_3$  bei 160°. Bräunliche Krystalle aus A. Sintert bei 231°, F. 234—236°, sll. in W., zll. in A. — *3-Äthyl-5-nitrouracil* (*Nitro-α-äthyluracil*),  $C_6H_7O_4N_3$  (IV.). Aus  $\alpha$ -Äthylmethyluracil beim Erwärmen mit  $HNO_3$  und  $H_2SO_4$ . Farblose Nadeln aus A., F. 194—195°. — *4-Methyl-4-oxy-1-äthyl-5-dibromdihydrouracil* (*Dibromoxy-β-äthylmethyluracil*),  $C_7H_{10}O_3N_2Br_2$  (V.). Aus  $\beta$ -Äthylmethyluracil und Bromwasser. Krystallinisches, gelbliches Pulver, F. ca. 160°. Bei 170° Zers., swl. in W., ll. in A. — *4-Methyl-1-äthyl-5-bromuracil* (*Brom-β-äthylmethyluracil*),  $C_7H_9O_2N_2Br$  (VI.). Aus vorstehender Verb. beim Kochen mit A. Gelbe Nadelchen aus A., F. 203—206°, zll. in h. A. — *4-Methyl-5-amino-1-äthyluracil* (*Amino-β-äthylmethyluracil*),  $C_7H_{11}O_2N_3$  (VII.). Aus *Brom-β-äthylmethyluracil* mit wss.  $NH_3$  bei 160°. Hellgelbe Krystalle aus W. oder A., F. 203—205°. — *1-Äthyl-5-nitrouracil-4-carbonsäure* ( $\beta$ -Äthylnitrouracilcarbonsäure),  $C_7H_7O_6N_3 \cdot H_2O$  (VIII.). Aus  $\beta$ -Äthylmethyluracil beim Erwärmen mit  $HNO_3$  und  $H_2SO_4$ . Krystalle mit 1 Mol.  $H_2O$  aus W., F. 189° unter Zers. Als Nebenprod. bei der Darst. dieser S. entsteht eine Verb.  $C_7H_9O_2N_4$ . Gelbliche Nadeln aus viel W., ll. in verd.  $NaOH$ , wird aber durch  $HCl$  nicht wieder abgeschieden. Entwickelt bei 180° braune Dämpfe, F. 220° unter Zers. Die vorher erwähnte Carbonsäure liefert beim Erhitzen auf 140—150° *1-Äthyl-5-nitrouracil* ( $\beta$ -Äthylnitrouracil),  $C_6H_7O_4N_3$ . Goldgelbe Krystalle aus W., F. 159—161°. — *1-Äthyl-5-amino-uracil* ( $\beta$ -Äthylaminouracil),  $C_6H_9O_2N_3$ . Aus vorstehender Verb. durch Reduktion mit Aluminiumamalgam und verd.  $NH_3$ . Gelbliche Krystalle aus A. Sintert bei 169°, F. 171—172°, sll. in W. Liefert mit Kaliumcyanat und Säure  $\beta$ -Äthylhydr-oxyxanthin.



Methyluracil liefert mit Propyljodid und  $KOH$  das  $\alpha$ - u. das  $\beta$ -Propylderivat nebeneinander, sowie nicht krystallisierendes Dipropylmethyluracil. *4-Methyl-1-propyluracil* ( $\beta$ -Propylmethyluracil),  $C_8H_{11}O_2N_3$ . Krystalle aus W., F. 184°. —

4-Methyl-3-propyluracil ( $\alpha$ -Propylmethyluracil),  $C_8H_{12}O_2N_2$ . Krystalle aus A., F. 170 bis 172°. — 4-Methyl-3-äthyl-1-propyluracil ( $\alpha$ -Äthyl- $\beta$ -propylmethyluracil) (IX.). Entsteht aus  $\alpha$ -Äthylmethyluracil durch Propylierung u. aus  $\beta$ -Propylmethyluracil durch Äthylierung. Farblose Krystalle aus Ä., F. 63—65°. — 4-Methyl-1-äthyl-3-propyluracil ( $\beta$ -Äthyl- $\alpha$ -propylmethyluracil) (X.). Durch Äthylierung von  $\alpha$ -Propylmethyluracil. Krystalle aus Lg., F. 38—40°. — 1,4-Dimethyl-3-propyluracil ( $\alpha$ -Propyl- $\beta$ -dimethyluracil) (XI.). Aus 1,4-Dimethyluracil u. Propyljodid oder aus 4-Methyl-3-propyluracil und Methyljodid. Farblose Krystalle aus Ä. + Eg., F. 52—54°. — 3,4-Dimethyl-1-propyluracil ( $\beta$ -Propyl- $\alpha$ -dimethyluracil) (XII.). Aus 3,4-Dimethyluracil und Propyljodid oder aus 4-Methyl-1-propyluracil u. Methyljodid. Farblose Krystalle aus W., F. 85—87°. — 4-Methyl-1-allyluracil ( $\beta$ -Allylmethyluracil),  $C_8H_{10}O_2N_2$ . Aus Methyluracil und Allyljodid neben folgender Verb. Krystalle aus W., F. 180 bis 182°. — 4-Methyl-3-allyluracil ( $\alpha$ -Allylmethyluracil),  $C_8H_{10}O_2N_2$ . Krystalle aus A., F. 168—169°. — 1,4-Dimethyl-3-allyluracil ( $\alpha$ -Allyl- $\beta$ -dimethyluracil) (XIII.). Aus 1,4-Dimethyluracil und Allyljodid oder aus  $\alpha$ -Allylmethyluracil und Methyljodid. Krystalle aus Ä., F. 45—47°. — 3,4-Dimethyl-1-allyluracil ( $\beta$ -Allyl- $\alpha$ -dimethyluracil) (XIV.). Aus  $\alpha$ -Dimethyluracil und Allyljodid. Krystalle aus Ä., F. 59—61°. Bei der Behandlung von Methyluracil mit Isobutyljodid und KOH wurden zwei Isobutylmethyluracile,  $C_8H_{14}O_2N_2$ , erhalten, deren Konstitution noch nicht bestimmt ist. a) Krystalle aus A., F. 195—196°. b) Krystalle aus W. F. 133—135°. (LIEBIGS Ann. 385. 314—27. 7/12. [5/10.] 1911. Hannover. Org.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.)

POSNEK.

V. Henriques und J. K. Gjaldbaek, Über hydrolytische Spaltungen von Proteinen durch Einwirkung von Pepsin, Trypsin, Säuren und Alkalien. Vff. verfolgten den hydrolytischen Abbau von Proteinen mit Hilfe der SÖRENSEN'Schen Formoltitrierung, u. zwar führten sie die Formoltitrierung in Stadien aus, nämlich in folgender Weise: 25 ccm der zu untersuchenden Fl. werden gegen Lackmuspapier neutralisiert, Phenolphthalein zugesetzt u. dann  $\frac{1}{5}$ -n. NaOH bis zu schwach roter Farbe (1. Stadium); darauf wird wieder  $\frac{1}{5}$ -n. NaOH zugesetzt bis zu stark roter Farbe (2. Stadium); nachdem die rote Färbung durch Zusatz von neutraler Formollsg. zum Verschwinden gebracht ist, wird wieder  $\frac{1}{5}$ -n. NaOH bis zu schwach roter Farbe zugesetzt (3. Stadium) und danach wieder bis zu stark roter Farbe titriert (4. Stadium). Titriert man in dieser Weise Glycin, so ist das Verhältnis der für das 1. und für das 4. Stadium verbrauchten ccm NaOH-Lsg. [von den Vff. als  $1-(4 \div K)$  bezeichnet] gleich 1—48,9. Für Glycylglycin ergibt sich aber als entsprechender Wert 1—2,1. Für andere Aminosäuren, mit Ausnahme des Histidins, ergab sich das Verhältnis  $1-(4 \div K)$  wie beim Glycin als weit. Es wird hiernach in den Fällen, wo sich bei der Hydrolyse eines Proteinestoffes eine große Menge freier Aminosäuren bildet, das Verhältnis zwischen dem 1. und 4. Stadium weit sein, während es eng sein wird, wenn sich bei der Hydrolyse keine freien Aminosäuren, dagegen mehr oder weniger kompliziert gebaute Polypeptide bilden.

Zu ihren Spaltungsverss. benutzten Vff. nun folgende Proteine: Gedörrtes Hühnerweiß, Casein, Wittepepton, Edestin, Gliadin, Gelatine und mageres Rindfleisch. Als Fermente wurden Pepsin u. Trypsin (Pankreatin) angewendet. — Das Pepsin enthält selbst ca. 25% formoltitrierbaren N, der bei der Selbstverdauung bei 37° in 32 Tagen auf 37,5% steigt. Bei der Behandlung des Pepsins in neutraler Fl. mit Trypsin erhält man einen ähnlichen Wert. Für das Verhältnis  $1-(4 \div K)$  wurde bei der Selbstverdauung der Wert 1—3,0 gefunden. — Das Trypsin enthält selbst 28,2% formoltitrierbaren N einschließlich 1,9% Ammoniak-N. Während der Selbstverdauung bei 37° steigt der formoltitrierbare N auf 58,5% (wovon 5,2% Ammoniak-N). Das Verhältnis  $1-(4 \div K)$  sinkt

von 1—2,8 auf 1—5,3. Wird das Trypsin mit Pepsin-HCl behandelt, erhält man eine Spaltung, die an die Selbstverdauung des Pepsins erinnert.

Die Verss. über *Pepsinverdauung von Proteinen* ergaben, daß der Abbau am größten beim Rindfleisch ist, wo nach 107 Tagen 38,4% formoltitrierbarer N gefunden wurden. Es folgen dann Casein, Wittepepton, Hühnereiweiß und Edestin mit ähnlichen Werten, während die Gelatine mit 29,4% am niedrigsten steht. Was den Verlauf der Hydrolyse betrifft, so nimmt die Wrkg. des Pepsins nach einiger Zeit sehr stark ab u. hört vielleicht ganz auf, so daß die darauffolgende, langsam aber kontinuierlich fortschreitende Hydrolyse ausschließlich auf der Einw. der vorhandenen HCl beruht. Eine Lsg. von mit Pepsin-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verdaulichem Wittepepton, die 25% formoltitrierbaren N enthielt, wurde mit Phosphorwolframsäure gefällt. Das Filtrat der Fällung wurde teils direkt, teils nach totaler Spaltung mit HCl formoltitriert. Vor der Spaltung wurden 38,6%, nach totaler Spaltung 66% des Gesamt-N an formoltitrierbarem N gefunden, so daß die mit Pepsin gespaltene Fl. nicht viel freie Aminosäuren enthalten haben kann. Dementsprechend stellt sich auch das Verhältnis  $1 - (4 \div K)$  bei der Pepsinverdauung auf eine zwischen 1—2,0 und 1—3,0 liegende Größe ein. Es bilden sich also bei der Pepsinspaltung hauptsächlich Polypeptide. — Die mit Pepsin-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verdaute Lsg. von Wittepepton gab mit Bromwasser starke Rk., so daß also eine *Abspaltung von Tryptophan durch Pepsin* stattgefunden hat. — Die bei der Pepsinverdauung abgespaltene Ammoniakmenge nimmt mit Fortschreiten des Abbaues zu. Sie ist bei verschiedenen Proteinen verschieden. So waren bei der Gelatine nach 108 Tagen 1,8% des Gesamt-N, beim Gliadin nach 43 Tagen 20,9% als Ammoniak abgespalten.

Verss. über die *Trypsinverdauung von Proteinen* zeigten, daß dieselbe meist eine stärkere Spaltung bewirkt als die Pepsinverdauung. Der Unterschied ist aber nicht sehr groß und bei der Gelatine und dem Gliadin nicht vorhanden. Die Art des Abbaues bei der Trypsinverdauung ist von der bei der Pepsinverdauung ganz verschieden. Das Verhältnis  $1 - (4 \div K)$  ist bei der Trypsinverdauung durchweg ein weiteres als bei der Pepsinverdauung. Bei der Spaltung durch Trypsin wird also im Gegensatz zu der Pepsinspaltung außer Polypeptiden eine verhältnismäßig große Menge freier Aminosäuren abgespalten. Die Ammoniakabspaltung ist bei der Trypsineinw. nicht so intensiv wie bei der Pepsineinw. — Verss. mit Pepsinverdauung von tryptischen und Trypsinverdauung von peptischen Spaltungsprodd. ergaben, daß eine Pepsin- + Trypsinverdauung eine stärkere Spaltung bewirkt als die Trypsinverdauung allein und als eine Trypsin- + Pepsinverdauung. Das Verhältnis  $1 - (4 \div K)$  wird bei Trypsineinw. nach vorhergegangener Pepsinverdauung nicht so weit wie bei der rein tryptischen Verdauung. — Zum Vergleich haben Vff. Hühnereiweiß mit verd. HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und NaOH bei 37° gespalten. Die Ammoniakbildung ist bei der Alkalispaltung größer als bei der Säurespaltung, und in beiden Fällen größer als bei der Pepsinverdauung. Das Verhältnis  $1 - (4 \div K)$  ist bei der Pepsinverdauung und der Säurespaltung das gleiche. Danach kann man die Pepsinverdauung als eine Säurespaltung erklären, bei der das Pepsin als Katalysator der schwachen S. wirkte. Bei der Alkalispaltung ist das Verhältnis  $1 - (4 \div K)$  etwas enger als bei der Trypsinverdauung. Man kann also diese beiden Spaltungen nicht so zusammenstellen wie Säurespaltung und Pepsinverdauung. (Ztschr. f. physiol. Ch. 75. 363—409. 20/11. [4/10.] 1911. Kopenhagen. Physiol. Lab. d. tierärztl. u. landw. Hochsch.)

KEMPE.

Paul Macquaire, *Über das Tyrosin als Fixierungsmittel des Jods bei der Darstellung der Jodpeptone*. Vf. konstatierte, daß von den Peptonen nur die tryptischen befähigt sind, unterhalb 100° mit Jod eine Verb. einzugehen. Die weitere Unters. hat dann ergeben, daß bei diesen jodierten Peptonen das Tyrosin der Träger des

Jods ist, denn es konnte aus diesen Prodd. ein *Dijodtyrosin* in krystallinischer Form isoliert werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 1084—85. [27/11.\* 1911.]

DÜSTERBEHN.

## Physiologische Chemie.

G. André, *Über die löslichen Substanzen, welche sich im Plasma der Kartoffeln finden.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1857; C. 1911. II. 477.) Vf. hat zu bestimmen versucht, wie groß der Anteil an N,  $P_2O_5$  und  $K_2O$  ist, welcher sich in dem von der Kartoffel aufgenommenen W. im Zustande der einfachen Lsg. befindet. Zu diesem Zweck legte er in feine Scheiben zerschnittene Kartoffeln (neue Kartoffeln von Ende März aus Südfrankreich oder Algier) in Ä. und untersuchte die im Laufe von 4 Tagen ausgeschiedene wss. Fl. Diese Fl. enthielt 17,96% des Gesamt-N, 19,98% der Gesamt- $P_2O_5$  u. 27,86% des Gesamt- $K_2O$ . Die  $K_2O$ -Menge übersteigt die zur Sättigung der vorhandenen  $P_2O_5$  notwendige, so daß ein Teil des  $K_2O$  an organische SS. (Citronensäure) gebunden sein muß. Aus nordfranzösischen, im Oktober geernteten Kartoffeln wurden durch den Ä. weniger Stoffe verdrängt, als aus den sog. neuen Kartoffeln. Der Ä. verdrängt übrigens niemals die Gesamtmenge des in den Kartoffeln enthaltenen W. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 1234—36. [11/12.\* 1911.]

DÜSTERBEHN.

N. Monti, *Über die Anwesenheit von Glutaminsäure in Tomatenkonserven.* Vf. konnte nach angegebenem Verf. aus Tomatenkonserven Glutaminsäure isolieren (aus 60 kg betrug die Ausbeute 80 g). Die Methode der Identifizierung wird ausführlich beschrieben. Betreffs Einzelheiten wird auf das Original verwiesen. (Staz. sperim. agrar. ital. 44. 813—23. [Oktober 1911.] Pavia. Städt. Unters.-Amt.)

GRIMME.

G. B. Frankforter und Andrew P. Peterson, *Eine chemische Studie über Lignite.* II. Teil. *Die flüchtigen Bestandteile.* (Teil I vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 1488; C. 1907. I. 2038.) Ein beträchtlicher Teil der flüchtigen Bestandteile der untersuchten *Lignite* besteht aus mitgerissenen Partikelchen besonders bei hohem Gehalt an Feuchtigkeit. Die flüchtigen Bestandteile schwanken zwischen 5 u. 12%. Nicht die Menge, aber die Zus. der Gase hängt von der Art des Erhitzens ab u. ferner von der Gegenwart des hygroskopischen Wassers. Vf. hat Proben von Dakota, Canada u. Alaska untersucht. Die Proben der verschiedenen Fundorte sind in bezug auf ihre physikalische Beschaffenheit sehr verschieden. Die braunen Proben aus den südlichen Gebieten enthielten mehr Feuchtigkeit (oft bis 40%) als die schwarzen aus dem Norden. Beim Lagern aller Proben stellt sich ein Gleichgewichtszustand ein bei 10—12% Feuchtigkeit, und bei den pulverisierten Proben bei 7—8%. Vf. haben im Anschluß an ihre früheren Unters. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 1488; C. 1907. I. 2038) eine große Zahl von Analysen der verschiedensten *Lignite* ausgeführt. Auf trockenes Material umgerechnet, liegt der Kohlenstoffgehalt zwischen 60 u. 70%, der Wasserstoffgehalt um 4%, der Stickstoff- u. Schwefelgehalt um 1%, der Sauerstoffgehalt zwischen 20 u. 25% u. der Aschengehalt zwischen 5 u. 6,3%. In einer Wasserstoffatmosphäre gab Norddakota 28,51% flüchtige Bestandteile, in Luftatmosphäre dagegen 35,15. Die Ergebnisse der anderen Proben sind ähnlich. Eine Reihe von Analysen ergab in den Gasen die Anwesenheit von  $CO_2$ , ungesättigten Kohlenwasserstoffen,  $O_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$ ,  $H_2$  u.  $N_2$ , in wechselnden Mengen. Die ungesättigten Kohlenwasserstoffe kommen in äußerst geringen Mengen vor. Der Gehalt an Sauerstoff ist ein verhältnismäßig hoher. Die Untersuchungsergebnisse sind von den Vf. in einer Reihe von Tabellen und zum großen Teile auch in Form von Diagrammen zusammengestellt. Aus den früheren und der vor-

liegenden Unters. ergibt sich, daß die Zus. der verschiedenen Lignite von dem Ort des Vorkommens abhängig ist. Die südlich vorkommenden Prodd. zeichnen sich durch größeren Wassergehalt, aber geringeren Gehalt an flüchtigen Bestandteilen gegenüber den im Norden sich vorfindenden Ligniten aus. Der Gehalt an CO ist fast überall gleich, der Wasserstoffgehalt steigt mit der nördlichen Lage. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 1951—63. Dez. [8/3.] 1911. Minneapolis, Minn., Chem. Lab. of the Univ. of Minnesota.)

STEINHORST.

C. A. Jacobson, *Über das Vorkommen von Myriston in der Luzerne*. Vf. hat in einem eigens hierzu konstruierten Extrakteur (vgl. S. 458). Das gut getrocknete u. zu feinem Mehl pulverisierte Heu der Luzerne (*Medicago sativa* L.) mit 95%ig. A. 7 Stunden extrahiert. Durch Ausfrieren und Abfiltrieren erhält man 6,8% einer grünen M., die mit Ae. im Soxhlet 16—20 Stdn. extrahiert wird. 3,4% des grünen Extraktes besteht aus Myriston (0,23% des angewandten Luzernemehls), F. 67,5—77°. Mit  $\text{KMnO}_4$  werden 2,8% oxydiert, während 97,2% unangegriffen bleiben. Verss., das Myriston zu oxydieren, sind fehlgeschlagen. Durch Behandeln mit Na in A. erhält man das *Dimyristylcarbinol* ( $\text{C}_{13}\text{H}_{27}$ )<sub>2</sub>·CHOH, F. 80—81° Unl. in W., fast unl. in k. A., Aceton, Methylalkohol u. PAe., l. in genannten w. Lösungsmitteln. Ll. in k. Chlf. u. sl. in k. Amylalkohol. Durch Verreiben des Ketons in einem Mörser werden dieselben stark elektrisch, u. die kleinen Teilchen fliegen aus dem Mörser. (Wird fortgesetzt.) (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 2048 bis 2051. Dez. [6/9.] 1911. Reno, Nevada. Agr. Exp. Stat.)

STEINHORST.

A. Contino, *Das Öl von Pistacia Lentiscus*. Die Früchte von *Pistacia Lentiscus* setzen sich zusammen aus 53,64% Kernen und 46,36% Fruchtfleisch. Der Wassergehalt beträgt bei der ganzen Frucht 45,86%, bei den Samen 13,38%. In der frischen Frucht ergab sich ein Fettgehalt von 15,47%, während das bei 100° getrocknete Fruchtfleisch 13,47% enthielt. Das aus den Samen mit Ä. extrahierte Öl ist bei gewöhnlicher Temp. fest, das aus den Schalen fl. Das Öl ist ll. in Ä., Bzn. und  $\text{CS}_2$ , unvollständig l. in A. D.<sup>15</sup> 0,9220. Rk. nach HEYDENREICH: Gelbfärbung, welche sehr schnell in Rot übergeht, Rk. nach HAUCHECORNE: nach 20 Minuten langem Erhitzen auf 100° Gelbfärbung, nach dem Erkalten rotgelb, Rk. nach BRULLÉ (Erhitzen mit  $\text{HNO}_3$  und Albumin): orangefarbener Sirup, Rk. nach VILLAVECCHIA und FABRIS: leichte Rosafärbung. VZ. 188,7, Jodzahl (HÜBL) 84,55. Die quantitative Analyse ergab 8,79% Glycerin, 36,00% feste Fettsäuren (Palmitin- und Stearinsäure), 54,20% fl. Fettsäuren (hauptsächlich Oleinsäure und wenig Linoleinsäure), 0,78% Unverseifbares (Phytosterin, Harz und Harzsäure). (Staz. sperim. agrar. ital. 44. 950—59. 1911. Avellino. Landwirtsch.-chem. Lab. der Weinbauschule.)

GRIMME.

Kan Kato, *Über Fermente in Bambusschößlingen*. In dem Preßsaft von Bambusschößlingen konnte Vf. folgende Fermente nachweisen: 1. Nuclease, welche Nucleinsäure in Purinbasen und Phosphorsäure spaltet. — 2. Ein urease-ähnliches Ferment, welches die Abspaltung von  $\text{NH}_3$  aus Asparagin u. Harnstoff bewirkt, Glykokoll aber nicht angreift. — 3. Proteolytische Fermente. Der Preßsaft greift bei neutraler Rk. u. Bruttemp. Fibrin an. — 4. Diastatische Fermente, welche Stärke unter B. von Traubenzucker hydrolysieren. — 5. Ein emulsinähnliches Ferment, welches Amygdalin in Benzaldehyd, HCN und Zucker spaltet. — 6. Ein salicinspaltendes Ferment, das Salicin in Saligenin und Zucker zerlegt. — JUNJI YOSHIKAWA konnte aus Bambusschößlingen einen Zucker isolieren, der CuO in alkal. Lsg. reduziert, links dreht, SELIWANOWSCHE Rk.

gibt und ein Osazon von den Eigenschaften des Glucosazons liefert. (Ztschr. f. physiol. Ch. 75. 456—74. 20/11. [6/10.] 1911. Kyoto. Mediz.-chem. Inst. der Univ.)

KEMPE.

Angelo Manaresi und Mario Tonegutti, *Chemische Analyse von Obstbaumknospen*. Die Unterss., die durch zwei Tabellen erläutert sind, bezogen sich auf Blatt- und Blütenknospen von Apfel- und Birnbäumen. Es ergab sich, daß die Blütenknospen beträchtlich an Nährstoff reicher waren wie die Blattknospen. (Staz. sperim. agrar. ital. 44. 960—64. [Februar-Mai 1911.] Bologna. Biolog. Lab. der Landwirtschaftl. Hochschule.)

GRIMME.

Arthur Henry Salway, *Chemische Untersuchung der Calabarbohnen*. Die Samen von *Physostigma venenosum*, Balfour, enthalten ein Amygdalin spaltendes Enzym, das dem zerkleinerten Material durch k. W. entzogen wird u. die Biuretrk. gibt. Der alkoh. Extrakt der Samen gibt bei der Behandlung mit Wasserdampf eine sehr kleine Menge eines nach Knoblauch riechenden äth. Öles; die nichtflüchtigen Bestandteile setzen sich aus einem fetten Öle und einer braunen wss. Lsg., aus der sich ein braunes Harz abscheidet, zusammen. Die sodaalkal. gemachte wss. Lsg. wird ausgeäthert; der äth. Lsg. entzieht 5%ig.  $H_2SO_4$  *Physostigmin*,  $C_{15}H_{21}O_3N_3$ , dimorph, Prismen aus Bzl. + Lg., F. 86—87° oder F. 105—106°,  $[\alpha]_D = -75,8^\circ$  (0,3062 g in 20 ccm der Lsg. in Chlf.); Salicylat, farblose Prismen aus A., F. 180—181°; Pikrat, gelbe Nadeln aus verd. A., F. 114°, wl. in h. W., ll. in A. Im Ä. bleibt swl. *Eseramin*, farblose Nadeln aus A., F. 245° (Zers.), l. in starken Mineralsäuren, u. ein neues Alkaloid, *Physovenin*,  $C_{14}H_{18}O_3N_2$ , gelöst, farblose Prismen aus Bzl. + PAe., F. 123°, sl. in A., Bzl., Chlf., wl. in Ä., unl. in PAe., W., schwache Base, hat sehr starke myotische Wrkg.; Physovenin dürfte ein Zwischenprod. der Umwandlung des Physostigmins, von dem es durch Ersatz von  $CH_3 \cdot NH_2$  durch  $H_2O$  abgeleitet werden kann, in Eserolin sein, denn es spaltet bei Einw. von  $Ba(OH)_2$  wie jenes sofort  $CO_2$  ab.

Das fette Öl enthält etwas Physovenin, das mittels 40%ig.  $H_2SO_4$  entfernt wird. Der bei der Hydrolyse der Fette entstehenden, vom A. befreiten alkal. Lsg. entzieht Ä. ein Gemisch von *Stigmasterin* und *Sitosterin* (WINDAUS, HAUTH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3681; C. 1907. II. 1598). Beim Ansäuern der alkal. Lsg. entsteht ein Nd., der zum größten Teil aus den in Ä. l. Fettsäuren: Behen-, Palmitin-, Stearin-, Öl- und Linolsäure, besteht; die kleine Menge des in Ä. swl. Teiles läßt sich mittels Chlf. in zwei Fraktionen zerlegen. Hierbei geht *Trifolianol*,  $C_{21}H_{34}O_8(OH)_2$ , Nadeln aus verd. Pyridin, F. 295° (Zers.) (Journ. Chem. Soc. London 97. 249; C. 1910. I. 1266) in Lsg.; *Dibenzoylderivat*,  $C_{35}H_{44}O_6$ , Krystalle aus Chlf. + A., F. 165—170°. Der unl. Teil ist ein neuer zweiwertiger Alkohol, *Calabarol*,  $C_{35}H_{56}O_4 = C_{23}H_{34}O_2(OH)_2$ , farblose Nadeln aus verd. Pyridin, F. 245°, swl. in organischen Fl. außer Pyridin; *Dibenzoylderivat*,  $C_{37}H_{44}O_6$ , farblose Nadeln aus Chlf. + A., F. 195—196°, ll. in Essigester, Chlf., swl. in A.,  $[\alpha]_D = +14,7^\circ$  (0,5894 g in 20 ccm der Lsg. in Chlf.). (Journ. Chem. Soc. London 99. 2148—59. Dez. 1911. London. The Wellcome Chem. Research Lab.)

FRANZ.

A. Goris und M. Mascré, *Über die chemische Zusammensetzung einiger höherer Pilze*. (Vgl. ARNOULD u. GORIS, C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 1199; C. 1908. I. 535 und GORIS u. MASCRÉ, C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 1488; C. 1909. I. 557.) Die möglichst rasch getrockneten und gepulverten Pilze wurden mit sd. Aceton erschöpft und der nach dem Verdunsten des Lösungsmittels verbleibende Rückstand nacheinander mit W., Ä. und Aceton behandelt. Aus der wss. Lsg. konnten Vf. bei *Tricholoma Georgii* Fr. und der wildwachsenden, nicht aber in der kultivierten *Psalliota campestris* L. *Harnstoff* nachweisen. Nicht auf-

gefunden wurde Harnstoff ferner in *Lycoperdon Bovista* L. und *Lyc. gemmatum* Fl. dan., in den BAMBERGER u. LANDSIEHL 1903 Harnstoff nachgewiesen haben. — Das äth. Extrakt enthielt bei einer großen Anzahl von Pilzen ein Gemisch von *Ergosterin* u. *Fungisterin*, so daß angenommen werden kann, daß die von GÉRARD aus verschiedenen Pilzen isolierten Cholesterine ebenfalls ein Gemisch der beiden von TANRET aufgefundenen Cholesterine gewesen sind. — Der Acetonauszug endlich lieferte bei *Collybia maculata* in geringer Menge (0,50—0,75 g pro kg) eine neue Verb. vom F. 201—202° (MAQUENNEScher Block), weiße Nadeln, l. in A., Aceton, Chlf., Bzl., unl. in W. u. Ä., reagiert nicht sauer, ist N-frei u. gibt nicht die Cholesterinrk. In noch geringerer Menge wurde diese Verb. auch in *Hebeloma firmum* Pers. aufgefunden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 1082—84. [27/11.\*].) DÜSTERBEHN.

Leclerc du Sablon, *Über die Transpiration der Fettpflanzen; Einfluß des Lichtes*. Vers. mit *Euphorbia mexicana*, verschiedenen Arten von *Sempervivum*, *Sedum*, *Crassula* u. *Mesembrianthemum* haben ergeben, daß der Einfluß des diffusen Lichtes auf die Transpiration der genannten Fettpflanzen im Verhältnis zur Dunkelheit ein größerer ist, als derjenige des Sonnenlichtes im Verhältnis zum diffusen Licht. Der Einfluß des diffusen Lichtes auf die Transpiration der Fettpflanzen ist nahezu der gleiche, wie bei den gewöhnlichen grünen oder nichtgrünen Pflanzen, während das Sonnenlicht bei den Fettpflanzen lediglich durch die von ihm erzeugte Temperaturerhöhung zu wirken scheint. Die sehr starke Transpiration der grünen Pflanzen im Sonnenlicht ist einerseits auf die Temperatursteigerung, andererseits auf eine Erhöhung der Durchlässigkeit der Protoplasmagewebe zurückzuführen. Die letztere Ursache, welche im allgemeinen als die wichtigere von den beiden zu betrachten ist, spielt aber bei den Fettpflanzen eine nur nebensächliche Rolle. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 1236—38. [11/12.\*] 1911.) DÜSTERB.

C. Gessard, *Über die Wirkung der Salze auf die Koagulation des Blutes*. In der Wrkg. des *Calciums* bei der Koagulation wird einerseits die Funktion eines Koferments erblickt, welche mit einem Proferment das eigentliche Fibrinferment bildet, andererseits sieht man darin bloß den antagonistischen (hemmenden oder fördernden) Einfluß, welche Salze auf die Wrkg. von bereits fertiggebildeten Fermenten ausüben. Verss. des Vfs. sprechen für die letztere Auffassung, wonach das Ca-Salz einfach die Fähigkeit besitzt, koagulationshemmende Einflüsse irgend welcher Art zu paralisieren. Gibt man je 75 ccm Blut zu Lsgg. von 2, 3 u. 4 g  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  in je 25 ccm W., so koaguliert die 1. Lsg. spontan, die 2. erst nach Zugabe von  $CaCl_2$ , die 3. nach Zufügen von  $CaCl_2$  u. einem Tropfen frischen Serums. Hier überwand die fördernde Wrkg. des Ca den hemmenden Effekt der Salzkonzentration. In anderen Beispielen (vgl. Original) vermochte  $CaCl_2$  ein durch Zeit und Verdünnung geschwächtes Koagulationsvermögen zu verstärken. Das Ca kann jedoch unter Umständen auch einen koagulationshemmenden Einfluß ausüben. Gibt man zu 75 ccm Pferdeblut 25 ccm einer Lsg. von 2 g  $CaCl_2$  in 25 ccm W., so erfolgt keine Koagulation. Diese vollzieht sich jedoch glatt, wenn man die Lsg. auf das 4-fache verdünnt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 1241—43. [11/12.\* 1911].) GUGGENHEIM.

Kurt Gestewitz, *Beiträge zur Kenntnis des Verhaltens von Kohlenoxyd Blut zu gewissen fällenden Agenzien*. Nach den Verss. kann man das Kohlenoxyd aus verd. Blut (mit dem Blutfarbstoff) niederschlagen, u. zwar, falls die Blutkörperchen noch erhalten sind (mit physiologischer NaCl verd. Lsgg.), durch vegetabilische Agglutinanten, wie Ricin und Phasin, und, falls die Blutkörperchen nicht mehr erhalten sind, durch 1%ige Lsgg. von Zn- oder Cu-Salzen. Der Nd. mittels Cu-Salzen



zeigt bei normalem Blut eine braune, bei CO-Blut aber eine charakteristische rote Farbe. Der durch Fällung mit Zn-Salzen aus CO-Blut gewonnene Nd. zeigt einen weniger deutlichen Farbenunterschied gegenüber dem CO-freien Zn-Hämoglobin; aber aus dem Zn-Nd. läßt sich mittels  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -haltigem W. eine rote Lsg. herstellen, welche nicht etwa reduziertes Hämoglobin enthält, sondern das typische CO-Spektrum liefert.

Das Kohlenoxydzinkhämoglobin läßt sich trocken und in Pulverform in wohlverschlossenen Gläschen mehrere Wochen lang unzers. aufbewahren, sofern man es nicht absolut wasserfrei gemacht oder erhitzt hat. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 9. 548—61. 24/11. 1911. Rostock. Inst. für physiol. Chemie und Pharmakol.)  
GUGGENHEIM.

M. v. Eisler und L. v. Portheim, *Über Hämagglutinine in Pflanzen*. Zu der 1. Mitteilung der Vff. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 1. 151—60; C. 1909. I. 775) ist noch nachzutragen, daß der Extrakt von Datura-Stramoniumsamen seine agglutinierende Wrkg. durch Kochen verliert. Was die Verteilung der Hämagglutine in der Pflanze betrifft, so ergaben Verss. mit Datura und Phaseolus, daß sich nur im Samen Hämagglutin nachweisen läßt und in den Scheidewänden und Placenten von Früchten, nicht aber in anderen Organen. Erst von einem gewissen Reifestadium der Samen an treten die agglutinierenden Stoffe auf, und zwar hauptsächlich in den Organen der Samen, in denen eine Anhäufung von Reservestoffen stattfindet, also im Endosperm oder in den Kotyledonen. Mit der Keimung der Samen nehmen sie wieder an Menge ab, und zwar in dem Maße, als die Reservesubstanzen aufgebraucht werden. Sie könnten daher vielleicht zu den Reservestoffen gehören. — Vff. glauben, noch beobachtet zu haben, daß die hämagglutinierenden Stoffe des Ricins im Endosperm, die hämolysierenden in den Kotyledonen lokalisiert sind. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 29. 419—30. 12/9. [15/7.] 1911. Wien. Serotherapeutisches Inst. u. Biolog. Vers.-Anstalt.)  
KEMPE.

H. L. Cecil, *Darstellung von thromboplastischen Extrakten (Thromboplastin) aus Geweben*. Blutplasma von Tieren, denen man vor der Blutentnahme eine 6—7%ig. Lsg. von Witteschem Pepton intraarteriell injiziert hat, sogenanntes Peptonplasma, koaguliert bekanntlich unter gewöhnlichen Umständen nur schwierig; dagegen tritt die Gerinnung rasch ein, wenn man einen Extrakt aus gewissen Geweben hinzufügt. Zur Darst. eines solchen thromboplastischen Extrakts empfiehlt sich folgendes Verf. Milz oder Thymus, die man durch Hindurchspülen von NaCl-Lsg. durch die Gefäße blutfrei gemacht hat, läßt man bei Zimmertemp. 24 Stdn. lang liegen; alsdann schneidet man das Organ in kleine Stücke, verreibt in einem Mörser mit Sand, breitet die M. auf einer Glasplatte aus und läßt sie in einem warmen Luftstrom trocknen. Das pulverisierte Material wird mit Glycerin verrieben, das Gemisch rasch zentrifugiert u. der mehr oder weniger klare Glycerinextrakt dekantiert. Vor dem Gebrauch wird derselbe zweckmäßig mit dem 2—3fachen Volum W. verd. (Amer. Journ. Physiol. 29. 156—59. 1/12. 1911. Johns Hopkins University.)  
HENLE.

Daniel Davis, *Die intravenöse Injektion von Thrombin*. Kaninchen, Hunden u. Katzen injizierte man intravenös Lsgg. von reinem Thrombin (Howell, Amer. Journ. Physiol. 26. 453; C. 10. II. 1488) in 0,9%ig. NaCl-Lsg. u. beobachtete die Wrkg. dieser Injektionen. Eine Einw. auf Puls geschwindigkeit, Blutdruck und Atmung ließ sich nicht feststellen. Ebenso wenig erfolgte bei Anwendung von 0,02—0,056 g pro kg Körpergewicht eine intravaskuläre Blutgerinnung; die Koagulationsfähigkeit des Blutes war im Gegenteil nach der Injektion zeitweilig vermindert. Zur Erklärung dieser auffallenden Erscheinung muß man annehmen, daß

die Injektion des Thrombins die B. von *Antithrombin* im Körper verursachte. (Amer. Journ. Physiol. 29. 160—64. 1/12. 1911. JOHNS HOPKINS University.)

HENLE.

W. H. Howell, *Die Rolle des Antithrombins und Thromboplastins bei der Koagulation des Blutes*. Gemische von Fibrinogen- und Thrombinlsgg., die unter normalen Umständen sofort gerannen, gerannen erst nach längerer Zeit oder überhaupt nicht, wenn man zuvor auf 60° erhitztes Peptonplasma vom Hund oder auf 60° erhitztes Oxalatplasma aus Hühner- oder Katzenblut hinzufügte. Hatte man das Plasma aber statt auf 60° auf 80—85° erhitzt, so übte es keine gerinnungshindernde Wrkg. mehr aus. Aus diesen Beobachtungen folgt, daß im Blutplasma von Vögeln sowohl wie auch im normalen Säugetierplasma und im Peptonplasma ein *Antithrombin* enthalten ist, welches gegen Temp. bis zu 60° beständig ist, welches aber durch Erhitzen auf 80—85° zerstört wird. Man bereitete nun Gemische von Oxalatplasma, 6%ig. CaCl<sub>2</sub>-Lsg. u. erhitztem Peptonplasma (*Antithrombin*), beobachtete, wann Gerinnung erfolgte, und ermittelte alsdann, wie lange es dauerte, bis ein im übrigen gleich zusammengesetztes Gemisch gerann, welches aber außer den genannten Bestandteilen noch *Thromboplastin* (CECIL, zweitvorst. Ref.) enthielt. Es zeigte sich, daß *Thromboplastin* die Gerinnung wieder beförderte, also dem *Antithrombin* entgegenwirkte. Vf. schließt aus diesen u. ähnlichen Verss., daß im zirkulierenden Blut normaler Weise Fibrinogen, *Prothrombin* u. Calcium enthalten sind. Eine Wechselwrkg. zwischen diesen Substanzen, welche die Gerinnung des Blutes zur Folge haben würde, erfolgt unter gewöhnlichen Umständen nicht wegen des gleichzeitig anwesenden *Antithrombins*, welches das Ca hindert, das *Prothrombin* zu *Thrombin* zu aktivieren. In den Geweben ist nun ein *Thromboplastin* enthalten, welches die Wrkg. des *Antithrombins* neutralisiert u. im ausgeflossenen Blut die Gerinnung herbeiführt. (Amer. Journ. Physiol. 29. 187—209. 1/12. 1911. JOHNS HOPKINS University.)

HENLE.

G. Quagliariello, *Physiko-chemische Untersuchungen über animalische Flüssigkeiten*. VII. *Über die chemische Reaktion der Galle*. (Vgl. S. 42.) Die Reaktion der *Galle* ist meist neutral, kann aber auch merklich basisch oder sauer werden. Vf. berechnet ebenso wie früher bei der Lymphe die basische und saure Dissoziationskonstante und findet, daß sie, je nach Herkunft der Fl., stärker schwankt als bei der Lymphe und beim Blutserum. Ob diese Schwankungen mit den regulativen Funktionen der Galle oder mit der Beschaffenheit der Nahrung zusammenhängt, steht in Beziehung zu der Frage, ob die Galle als ein Sekret oder als ein Exkret anzusehen ist. (Atti R. Acead. dei Lincei, Roma [5] 20. II. 302—5. 1/10. 1911. Neapel. Univ.-Inst. f. experimentelle Physiologie.)

BYK.

G. Quagliariello, *Physiko-chemische Untersuchungen über tierische Flüssigkeiten*. VIII. *Über die chemische Reaktion des Harns*. (Vgl. vorsteh. Ref.) Der menschliche *Harn* hat unter normalen Bedingungen saure Rk. Der Betrag der Acidität wechselt sehr stark von Individuum zu Individuum, u. bei der gleichen Person je nach der Tageszeit. Die einfache Titration des Urins mit Phenolphthalein ist ohne jede theoretische und praktische Bedeutung. Dagegen liefert die vom Vf. mehrfach angewandte doppelte Titration (als S. gegen Phenolphthalein oder einen anderen sauren Indicator; als Base gegen Methylorange oder einen anderen basischen Indicator) wichtige Daten zur physiko-chemischen Kenntnis des Urins. Es existiert nämlich zwischen dem Verhältnis  $\frac{\text{potentielle Acidität}}{\text{potentielle Alkalinität}}$  und der Konzentration der H<sup>+</sup>-Ionen eine feste Beziehung in dem Sinne, daß es mit der Konzentration der letzteren wächst. Die Summe der potentiellen Acidität und

Alkalinität (Neutralisationsvermögen) kann weiter im normalen Harn einen ungefähren Anhalt für den Phosphatgehalt geben. Das Neutralisationsvermögen ist etwa das Vierfache desjenigen der reinen im Harn enthaltenen Phosphate. Das rührt von der Anwesenheit anderer freier SS. her u. wahrscheinlich auch von der Ggw. von Substanzen, die gewöhnlich als Nichtelektrolyte angesehen werden, die aber doch als sehr schwache amphotere Elektrolyte wirken können. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 20. II. 659—66. 3/12. 1911. Neapel. Physiol. Inst. d. Univ.)

BYK.

Shinji Mihara, *Beiträge zur Kenntnis der Fermente der Stierhoden*. Preßsaft von Stierhoden spaltet Arginin unter B. von Harnstoff und Ornithin. Außer Arginase kommt im Stierhoden auch eine Desamidase (von K. KATO bearbeitet) vor. In Bestätigung der Angabe von S. LANG (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 5. 321; C. 1904. I. 1534) zeigten die Verss., daß Stierhodenextrakt Asparagin unter  $\text{NH}_3$ -Abspaltung zers. Glykokoll und Harnstoff werden von dieser Desamidase nicht angegriffen. Auch eine Nuclease ist im Stierhoden enthalten, welche bei neutraler oder schwach saurer Rk. nicht allein die in Hodengewebe vorhandenen Nucleoproteide, sondern auch zugesetzte Thymusnucleinsäuren in Purinbasen und Phosphorsäure spaltet. Schließlich konnte Vf. im Stierhoden auch noch ein Salicin spaltendes Ferment nachweisen, das unwirksam gegenüber Amygdalin ist und durch Kochen zerstört wird. (Ztschr. f. physiol. Ch. 75. 443—55. 20/11. [6/10.] 1911. Kyoto. Mediz.-chem. Inst. d. Univ.)

KEMPE.

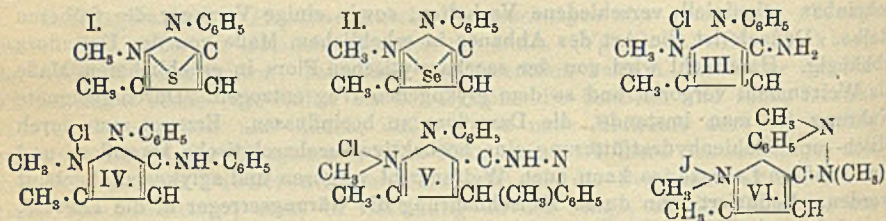
Klotz, *Weitere Untersuchungen über den differenten Abbau von Weizen- und Hafermehl beim Phlorrhizinhund*. In der früher (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 8. 601; C. 1911. I. 994) mitgeteilten Arbeit wurde festgestellt, daß bei Hafermehlfütterung am phlorrhizindiabetischen Hund eine Fettleber entsteht, bei Weizenmehlnahrung jedoch nicht, daß Hafermehl demnach anhepatisch, aglykogen abgebaut wird, Weizenmehl hepatisch, glykogen. Die vorliegenden Verss. erklären dieses scheinbar prinzipiell verschiedene Verhalten, sowie einige Versager der früheren Reihe. Danach ist die Art des Abbaues in erheblichem Maße von der Darmflora abhängig. Hafermehl wird von der saccharolytischen Flora in erheblicherem Maße als Weizenmehl vergoren und so dem glykogenen Weg entzogen. Durch geeignete Nahrung ist man imstande, die Darmflora zu beeinflussen. Erzeugt man durch Milch- und Kohlenhydratfütterung eine hochaktive saccharolytische Darmflora und eine kräftige Laccase, so kann auch Weizenmehl vergoren und aglykogen abgebaut werden. Reduziert man durch Fleischnahrung die Gärungserreger u. die Lactase, so wird auch Hafermehl unter intermediärer Glykogenbildung abgebaut. Eine intensivere Vergärung, bezw. ein aglykogenen Abbau kann auch durch teilweises Aufschließen der Mehle (Kochen mit W.) oder durch Verabreichung gärungskatalytischer Substanzen ( $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ) angestrebt werden. Da der anhepatische, aglykogene Abbau der Stärke das Postulat einer rationellen Diabetestherapie bildet, dürfte eine Berücksichtigung, bezw. Beeinflussung der saccharolytischen Vorgänge im Darm kein unwesentliches Moment einer *Diabeteskur* bilden. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 9. 539—47. 24/11. 1911. Straßburg. Univ.-Kinderklinik.) GUGGENHEIM.

Desgrez, P. Regnier und B. Moog, *Einfluß des Trimethylaminchlorhydrats auf den Stoffwechsel*. Die von DESGREZ (C. r. d. l'Acad. des sciences 135. 52; C. 1902. II. 530) für das Cholin nachgewiesene erregende Wrkg. auf die äußere Sekretion beruht auf dem Vorhandensein der Trimethylamingrouppe. Auch das *Trimethylaminchlorhydrat* selber besitzt diese Wrkg. Diese Substanz beeinflusst aber auch die innere Sekretion und damit den Zellstoffwechsel. Die an Meer-schweinchen, Kaninchen und Menschen nach subcutaner Injektion oder oraler Ein-

gabe von  $(\text{CH}_3)_3\text{N}\cdot\text{HCl}$  ausgeführten Stoffwechselferss. ergaben einen verlangsamten Eiweißabbau und einen vermehrten Umsatz der Kohlenhydrate und Fette. Namentlich letztere werden, wie aus dem Gewichtsverlust, dem vermehrten O-Verbrauch und der Verminderung des Respirationsquotienten des Versuchstieres zu schließen war, in erhöhtem Maße verbrannt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 1238—41. [11/12. 1911\*].) GUGGENHEIM.

**Dvoira Schargorodsky**, *Über die diuretische Wirkung des Quecksilbers*. Die mit quecksilbernucleinsäurem Na und mit ameisensäurem Hg an Kaninchen ausgeführten Verss. beweisen, daß das in irgend einer Form in den Organismus eingeführte *Quecksilber* nicht nur für den hydropischen Zustand, sondern auch für die normale Niere ein *Diureticum* ist. Die Diurese war bei subcutaner Injektion etwas stärker als bei intravenöser, in keinem Falle übermäßig stark, wenn man die absoluten Zahlen betrachtet, dagegen beträchtlich, wenn man die normalen Werte mit ihnen vergleicht. Die Diurese war nur an nicht narkotisierten Tieren zu beobachten. Ä., Medinal und Morphinum unterdrücken sie vollständig. Es wurde ferner beobachtet, daß jeder eingreifende Vers. die Hg-Diurese unterdrückte. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 9. 562—70. 24/11. 1911. Bern. Mediz.-chem. u. Pharmakol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

**Karl Kobert**, *Pharmakologische Versuche mit einigen 2,5-Pyridinen*. Durch Verss. an verschiedenen Blutsorten (Hühner-, Katzen-, Kaninchen-, Meerschweinchenblut) an Kaltblütern (Fröschen) und Warmblütern (Katze, Kaninchen) sollte festgestellt werden, welchen Einfluß die Konstitution, bezw. Substitution auf die *pharmakologische Wirksamkeit verschiedener Pyrazolon-(Pyridin-)derivate* — Antipyridin, Thiopyridin (I.), Selenopyridin (II.), salzsaures Iminopyridin (III.), salzsaures Anilopyridin (IV.), salzsaures 2,5-Methylphenylhydrazinopyridin (V.), Jodmethylat des 2,5-Methylphenylhydrazinopyridins (VI.) — auszuüben vermag.



**Ergebnisse.** Das *Thiopyridin* wirkt in stärkerem Maße auf das Zentralnervensystem und ruft schon in kleineren Dosen eine Steigerung der Reflexerregbarkeit hervor als das *Antipyridin*. In größeren Dosen tötet es durch Lähmung des Zentralnervensystems. Bei den von STOLZENBURG ausgeführten Verss. an Warmblütern ergab sich als minimale tödliche Dosis für den Igel 0,340 g. An einem Hahn riefen 6 g Thiopyridin, in 10 Tagen verfüttert, keine krankhaften Erscheinungen hervor. Kaninchen vertragen große Dosen ohne Reizerscheinungen. Schädigung der Nieren und Reizung der Schleimhäute wurden nicht beobachtet. Das isolierte Froschherz wird durch die in Betracht kommenden Dosen nicht geschädigt. 0,04 g bewirkten am Frosch sehr heftige Krampfanfälle. Die durch von NOORDEN ausgeführte klinische Prüfung ergab die Feststellung antirheumatischer, antineuralgischer und temperaturerniedrigender Eigenschaften. Es wird jedoch vom Magen schlechter vertragen als *Antipyridin*. Die Wrkg. des *Selenopyridins* ist der des *Thiopyridins* sehr ähnlich, jedoch nicht so stark. Das *salzsaure Iminopyridin* erwies sich für das isolierte Katzenherz in Dosen bis 50 mg ungiftig, 1—2 g wurden per os von Hunden

ohne Störung vertragen. Subcutan waren 0,3 g am Meerschweinchen und 0,5 g am Hund ohne Wirkung. 2,0 g töteten einen Hund von 12 kg in 4 Tagen. Auf Blut ist es ohne Einfluß. — Das *salzsaure Anilopyrin* tötet Frösche in Dosen von 5 mg und Kaninchen in Dosen von 20 mg unter Erregung des Zentralnervensystems mit nachfolgender Lähmung beim Warmblüter. Das *salzsaure 2,5-Methylphenylhydrazinopyrin* bewirkt in einer Konzentration von 1:200 bis zu 1:3000 Methämoglobin- und Kathämoglobinbildung, letztere nur beim Katzen- und Hühnerblut, nicht beim Kaninchen- und Meerschweinchenblut. Am lebenden Tier besitzt es eine lähmende Wirkung auf das Zentralnervensystem. Die extra corpus festgestellte Blutwirkung tritt selbst in vivo mit letalen Dosen nicht ein. Das *Jodmethylat des 2,5-Methylphenylhydrazinopyrins* besitzt keine Wrkg. auf Blut u. keine Wrkg. auf das Zentralnervensystem. Dafür bewirkt es eine curareartige Lähmung der peripheren motorischen Nervenendigungen, welche auf die 4 an die N-N-Gruppe gebundenen C-Atome zurückgeführt wird. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 9. 614—38. 24/11. 1911. Rostock. Inst. f. Pharmakol. u. physiol. Chemie.)

GUGGENHEIM.

**Agnes Berner**, *Versuche über die narkotischen Eigenschaften der Solanaceen*. Nach früheren Verss. (vgl. BÜRGI, Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 8. 523; C. 1911. I. 905) ist es möglich die narkotischen Eigenschaften eines Präparates dadurch aufzudecken, daß man es mit einem anerkannten Narkotikum kombiniert und eine unterhalb der minimalen narkotisierenden Dosis liegende Gabe dieses Narkotikums durch Beifügung des zu untersuchenden Präparates zur völlig narkotisierenden zu erheben sucht. Nach dieser Methode (Kombination mit Morphinum und Urethan) besitzen *Tinctura Belladonnae* und *Extractum Fluidum Belladonnae* eine geringe, *Extractum Hyoscyami* eine erhebliche narkotisierende Kraft. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 9. 571—80. 21/11. 1911. Bern. Med. chem. u. pharmakol. Inst. d. Univ.)

GUGGENHEIM.

**H. E. Jordan und J. A. E. Eyster**, *Die physiologische Wirkung von Extrakten aus dem Corpus pineale*. Es wurde die Einw. von Extrakten aus Zirbeldrüsen vom Schaf auf Respiration, Blutdruck u. Harnsekretion von Hunden, Katzen, Kaninchen u. Schafen bei intravenöser Injektion untersucht. Als Folge der Injektion zeigte sich ein Herabsinken des Blutdrucks mit Vasodilatation in den Därmen u. in vielen Fällen eine vorübergehende Diurese mit Glucosurie. (Amer. Journ. Physiol. 29. 115—23. 1/12. 1911.)

HENLE.

**W. B. Cannon und R. G. Hoskins**, *Die Wirkung von Asphyxie, Hyperpnoe und sensorischer Reizung auf die Sekretion der Nebenniere*. Es wurde der Epinephrin-gehalt des Blutes aus der Vena cava inferior von Katzen bestimmt, und zwar einmal unter normalen Bedingungen, und sodann, nachdem die Tiere asphyktisch oder hyperpnoisch gemacht waren, oder nachdem man ihren Nervus ischiadicus elektrisch gereizt hatte. Asphyxie und sensorische Reizung hatten eine gesteigerte Sekretion von Epinephrin zur Folge, wogegen die Tätigkeit der Nebennieren durch Hyperpnoe nicht beeinflußt wurde. (Amer. Journ. Physiol. 29. 274—79. 1/12. 1911. HARVARD Medical School.)

HENLE.

**Junji Yoshikawa**, *Über den Einfluß des Phlorrhizins auf die Verteilung des Stickstoffs im Harn von Karenzkaninchen*. Um Aufschluß darüber zu erhalten, in welcher Weise Phlorrhizinvergiftung die Eiweißers. im Organismus beeinflußt, untersuchte Vf. die Verteilung des N im Harn von hungernden Kaninchen, denen Phlorrhizin subcutan injiziert wurde. Es zeigte sich zuerst nach der Phlorrhizininjektion eine Vermehrung der formoltitrierbaren Stoffe, also der Aminosäuren, die

gleichen Schritt mit der Ausfuhr des Gesamt-N hält. Der Harnstoff ist absolut vermehrt, doch bleibt seine relative Menge zum Gesamt-N innerhalb der physiologischen Grenzen. Die  $\text{NH}_3$ -Ausscheidung erfährt erst kurz vor dem Tode eine auffallende absolute und relative Steigerung. Bei reinen Hungertieren nimmt die Ausscheidung von Gesamt-N, Harnstoff und  $\text{NH}_3$  allmählich zu. Eine Steigerung der Aminosäureausscheidung findet bei reinen Hungertieren, im Gegensatz zu phlorrhizinvergifteten, gar nicht oder nur in geringer Menge statt. Es übt also das Phlorrhizin eine spezifische Wrkg. auf die Ausscheidung der formoltitrierbaren Stoffe aus. (Ztschr. f. physiol. Ch. 75. 475—87. 20/11. [6/10.] 1911. Kyoto. Mediz.-chem. Inst. d. Univ.)

KEMPE.

## Gärungschemie und Bakteriologie.

A. Fernbach, *Über den Mechanismus der alkoholischen Gärung*. In dem auf dem zweiten Internationalen Brauerkongreß in Chicago gehaltenen Vortrag gibt Vf. eine Übersicht über die Arbeiten und Theorien, die sich auf den Mechanismus der alkoh. Gärung beziehen. Die Möglichkeit, daß sich Milchsäure während der alkoh. Gärung bildet, ist nicht von der Hand zu weisen, da sich verwandte Körper, wie Dioxyceton u. Methylglyoxal, bei der Zers. der Kohlenhydrate durch Mikroorganismen bilden (cf. C. r. d. l'Acad. des sciences 151. 1004; C. 1911. I. 337). Neuerdings konnte Vf. nachweisen, daß bei der Einw. von Hefenzymen oder eines Zymens aus einem der Hefe verwandten Organismus auf Zucker Körper erhalten werden, die FEHLINGSche Lsg. in der Kälte reduzieren. Es scheinen also die Triosen ein notwendiges Zwischenprod. des Abbaues der Hexosen zu sein. Zum Schluß bespricht Vf. die Bedeutung der Phosphate und der Phosphorsäureester der Zucker für die alkoh. Gärung. (Wehschr. f. Brauerei 28. 573—77. 2/12. 1911.)

KEMPE.

P. Lindner, *Assimilierbarkeit verschiedener Kohlenhydrate durch verschiedene Hefen u. dgl. Nachtrag zu der gleichlautenden Abhandlung von LINDNER u. SAITO* (vgl. Wehschr. f. Brauerei 27. 509; C. 1910. II. 1626). Die Arbeit enthält eine tabellarische Übersicht über Gärverss. mit einer großen Anzahl von Hefen, die auf ihr Assimilierungsvermögen gegenüber verschiedenen Zuckerarten untersucht wurden. Außer den in der zitierten Arbeit verwendeten Zuckerarten kamen noch Melibiose u. Galaktose zur Unters. Bezüglich der Assimilierbarkeit wurden wieder dieselben Erscheinungen wie in der zitierten Arbeit beobachtet. Melibiose und Galaktose schienen von einer Hefe assimiliert aber nicht vergoren zu werden. (Wehschr. f. Brauerei 28. 561—63. 25/11. 1911. Berlin. Inst. f. Gärungsgewerbe.)

KEMPE.

P. Lindner, *Weitere Gärversuche mit verschiedenen Hefe- und Zuckerarten*. 2. Nachtrag zu dem gleichnamigen Aufsatz in Wehschr. f. Brauerei 17. 713. 762; C. 1901. I. 56. 404. (1. Nachtrag vgl. Wehschr. f. Brauerei 28. 61; C. 1911. I. 831.) Es handelt sich in der vorliegenden Arbeit um dieselben Hefen, welche LINDNER und MOHR (Wehschr. f. Brauerei 28. 393; C. 1911. II. 1542) zu ihren Verss. benutzt hatten. Das Verhalten dieser Hefen wurde gegen folgende Kohlenhydrate untersucht: Glucose, Mannose, Galaktose, Fructose, Trehalose, Rohrzucker, Maltose, Milchzucker, Melibiose, Raffinose,  $\alpha$ -Methylglucosid, Xylose und Rhamnose. Die einfachen Zucker und auch die Disaccharide Trehalose, Rohrzucker und Maltose wurden glatt vergoren. Der Milchzucker gab überall ein negatives Resultat. Bei Xylose u. Rhamnose war nur in vereinzelten Fällen zweifelhafte Gärung zu konstatieren. Melibiose wurde von obergärigen Hefen nicht vergoren. Die größten Differenzen zeigten sich beim Methylglucosid,

so daß dieses die meisten Aussichten für eine Differenzierung der Hefen zu bieten scheint, (Wechschr. f. Brauerei 28. 612—13. 16/12. 1911. Berlin. Inst. f. Gärungsgewerbe. Abt. f. Reinkultur.)  
KEMPE.

**A. v. Lebedew**, *Bemerkungen zu der Arbeit von Hans Euler und Sixten Kullberg: Über die Wirkungsweise der Phosphatase.* (Ztschr. f. physiol. Ch. 74. 15; C. 1911. II. 1541.) Vf. weist darauf hin, daß er (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 49; C. 1911. I. 674) bereits nachgewiesen hat, daß man bei Mazeration trockener Hefe mit W. einen wirksamen Saft erhält. Die Schlüsse der genannten Autoren erscheinen recht zweifelhaft. Schon vor EULER u. KULLBERG hat Vf. Verss. mit Dioxyceton (Biochem. Ztschr. 28. 213; C. 1910. II. 1652) angestellt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 75. 499—500. 20/11. [9/10.] 1911.)  
KEMPE.

**C. Mensio**, *Gärung von stark geschwefelten Mosten. Eine neue Hefe der Klasse Saccharomyces.* Die Versuchsmoste waren teils mit 5—10 g pro hl Ca-Sulfit oder -bisulfit, resp. der betreffenden K-Verbb. oder mit 100—150 g gasförmiger SO<sub>2</sub> sterilisiert worden. Sie erwiesen sich steril gegen den Einfluß von Saccharomyces, gärten jedoch normal nach Zusatz einer Kultur von Saccharomyces, welcher gegen SO<sub>2</sub> ziemlich resistent ist. — *Saccharomyces Ludwigii* (HANSEN) und *Saccharomyces Behrensianus* (KLOCKER). Lassen sich in Reinkultur in 10%ig. Glucoselsg. züchten, haben elliptische Zellen von 9—25  $\mu$  Länge und 4—7  $\mu$  Breite und bilden sehr energisch A. (Staz. sperim. agrar. ital. 44. 829—42. 1911. Asti. Weinversuchsstation.)  
GRIMME.

**Max Grimm**, *Die Hauptphasen der Milchsäuregärung und ihre praktische Bedeutung.* Die Milchsäuregärung in Reinkulturen mittels des Bact. lactis acidi weist in ihrem n. Verlaufe vier abgegrenzte Phasen auf. Die 1. Phase, die *Anpassungsphase*, findet etwa 4 $\frac{1}{2}$  Stdn. nach Impfung der Reinkultur ihren Abschluß. Im Laufe dieser ersten Stunden geht eine starke Vermehrung der Bakterien vor sich, mit Ausfall der Säurebildung. — Die 2. Phase beginnt 4 $\frac{1}{2}$  Stdn. nach der Impfung u. dauert etwa 12 Stdn. Sie ist durch von Stunde zu Stunde zunehmende Lebensfähigkeit der Milchsäurebakterien charakterisiert, die etwa um die 14. Stunde ihren Höhepunkt erreicht; dies ist die Phase der steigenden Lebensfähigkeit der Milchsäurebakterien. — Die 3. Phase ist durch ein ständiges Fallen des Säurebildungsvermögens gekennzeichnet und beginnt 16 Stdn. nach der Impfung, um nach der 32. Stunde der letzten Phase Platz zu machen. — Etwa 32 Stdn. nach der Impfung fangen bei 35° C. die Bakterien an, die Fähigkeit zu verlieren, weiter S. zu bilden, obwohl eine weitere Vermehrung der einzelnen Keime stattfindet. — Die Phase der steigenden Lebensfähigkeit hat insofern praktisches Interesse, weil in ihr die Reinkulturen zwecks Erhaltung ihrer physiolog. Fähigkeiten umgeimpft werden müssen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 32. 65—70. 20/12. 1911. Moskau. Agron. Abtlg. am Chem.-bakteriol. Inst. von D. BLUMENTHAL.)  
PROSKAUER.

**Hugo Zipfel**, *Beiträge zur Morphologie und Biologie der Knöllchenbakterien der Leguminosen.* Die Knöllchenbakterien gedeihen sowohl auf Leguminosenagar wie -gelatine, die Rk. des Nährbodens kann zwischen leicht sauer und leicht alk. schwanken. Sie gedeihen am besten bei 18—20°, nicht mehr unter 3° und über 45°; durch 5 Min. langes Erwärmen auf 60—62° werden sie abgetötet. Die Bakterien zers. sehr langsam Kohlehydrate unter schwacher Säurebildung, fällen aus Milch Casein, reduzieren Farbstoffe zu farblosen Leukoprod., Selenite zu ziegelrotem met. Se, ferner Nitrate zu Nitriten, bilden kein Indol. Sie sind nicht tierpathogen u. stellen nicht Varietäten ein u. derselben Spezies vor. Die Bakteroiden

der Knöllchenbakterien sind keine Degenerationserscheinungen, sondern lebenskräftige, besondere Wuchsformen mit bestimmt biologischen Leistungen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 32. 97—137. 20/12. 1911. Greifswald. Hygien. Inst. d. Univ.)  
PROSKAUER.

## Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

**Contrardo Ferrari**, *Ergebnis der Milchuntersuchung für den Bezirk Como im Jahre 1910*. Nach Angabe der Methodik bringt Vf. in zahlreichen Tabellen eine Zusammenstellung der Ergebnisse systematischer Milchunterss. Es ergibt sich für den Bezirk Como für Normalmilch ein mittlerer Gehalt von 3% Fett, 8% Trockensubstanz und eine D.<sup>15</sup> von 1,0265. (Staz. sperim. agrar. ital. 44. 909—49. [August 1911.] Como. Städt. Unters.-Amt.)  
GRIMME.

**C. J. Lintner**, *Über Geschmack und Aromastoffe des Bieres*. In dem bei der 35. ordentlichen Mitgliederversammlung der Wissenschaftlichen Station für Brauerei in München gehaltenen Vortrage erörtert Vf. die Stoffe, welche für die Geschmacks- und Aromabildung des Bieres in Betracht kommen. Besonders weist er auch noch auf die Ungiftigkeit der Hopfenbitterstoffe hin. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 34. 585—89. 18/11. 601—3. 25/11. 1911. München. Wissenschaftl. Stat. für Brauerei.)  
KEMPE.

**F. Maggiacomo** und **G. Vassallo**, *Die Weine von Girgenti*. Vollständige Analyse von zahlreichen Weinen aus der Umgegend von Girgenti. Die Resultate sind in einer Tabelle zusammengestellt. (Staz. sperim. agrar. ital. 44. 824—28. [September 1911.] Girgenti.)  
GRIMME.

**J. Sanarens**, *Zusammensetzung von Rum aus Vesou (Guadeloupe)*. Analysezahlen für 3 garantiert echte Rumsendungen verglichen mit den Zahlen der Vereinbarungen vom 30/4. 1908. Es ergab sich, daß vor allem die Zahl für höhere Alkohole in den Vereinbarungen viel zu hoch normiert ist (120—200, während die Analyse 92,3—120,0 ergab). (Ann. des Falsifications 4. 642—44. Dezember 1911. L'Havre. Städt. Unters.-Amt.)  
GRIMME.

**F. W. Horst**, *Verwendungsmöglichkeit von Aluminiumgefäßen bei der Obstweinkeltere*. Nach BRAUNGARD (S. 279) soll Al von Fl. bei fortgesetztem Gebrauche in immer schwächerem Maße angegriffen werden. Verss., die Vf. mit schwach mineral-sauren Lsgg. bei höherer Temp. anstellte, zeigten erst eine geringere Abnutzung des Al, die dann schnell auf etwa den 4-fachen Betrag stieg, um dann wieder auf das Doppelte des Anfangsverlustes zu fallen und sich auf dieser Höhe ziemlich gleichmäßig zu halten. Al hat sich für gewisse Zwecke nicht bewährt, es treten bald Ausfressungen auf, denen die Zers. rasch folgt. Es sind hieran wohl weniger geringe Verunreinigungen schuld, sondern vielmehr physikalische Zustände (vgl. WETZEL, Umschau 1911. 536). Den Legierungen des Al steht noch eine große Zukunft bevor. (Chem.-Ztg. 35. 1440. 28/12. [8/12.] 1911. Neckargemünd.) RÜHLE.

## Medizinische Chemie.

**Bruno Bloch**, *Experimentelle Studien über das Wesen der Jodoformidiosynkrasie*. Die zum Teil gemeinsam mit **Bourgeois** ausgeführten Verss. sollten eine doppelte Aufgabe lösen. Es sollte erstens entschieden werden, ob die als Jodoform-



idiosynkrasie bezeichnete abnorme Reaktionsfähigkeit gewisser Individuen gegenüber *Jodoform* als echte *Anaphylaxie* aufzufassen ist u. zweitens, innerhalb welcher Grenzen die Jodoformidiosynkrasie von der chemischen Konstitution des Jodoforms abhängig ist. Nach den vorliegenden Verss. ist die erste Frage negativ zu entscheiden. Es gelang nicht, durch subcutane und intraperitoneale Injektion von Idiosynkratikerserum, bezw. Hautpreßsaft an Meerschweinchen eine passive Übertragung der Jodoformüberempfindlichkeit hervorzurufen. Beim Jodoformidiosynkratiker scheint keine humorale, sondern eine celluläre, den Epidermiszellen eigene Überempfindlichkeit zu bestehen. Hierfür spricht einerseits das ausschließliche Auftreten der idiosynkratischen Phänomene an der Epidermis, andererseits die Tatsache, daß ein auf ein normales Individuum transplantierter, idiosynkratischer Hautlappen unter Einw. von Jodoform viel rascher zu Grunde geht als ein gleichfalls transplantierter normaler Hautlappen.

Bei der Unters. des Einflusses der chemischen Konstitution ergab sich zunächst, daß zur Hervorrufung des idiosynkratischen Phänomens am jodoformempfindlichen Menschen ganz bestimmt konstituierte J-Verbb. appliziert werden müssen, und daß Jod, sowie viele andere J-Verbb. — Elaidinsäuredijodid, Jodipin, Jodol, Trijodguajacol, Isoform, Airol, Vioform, Jodkalisalbe, — keine entsprechende Wrkg. hervorrufen. Die unter dem Einfluß eines Teiles dieser Mittel an gewissen Individuen hervorgerufenen Jodismuserscheinungen sind deshalb nicht identisch mit den durch Jodoform erzeugten Hautentzündungen, d. h. die Jodoformidiosynkrasie ist keine Jodididysynkrasie. Die Bedeutung der Konstitution wurde noch deutlicher durch die Unters. einer großen Anzahl analoger J-Verbb. der nächst höheren Homologen des Jodoforms (Äthyl-, Äthyliden-, Äthylenjodid, Äthylen-tetra-jodid, Propyljodid, Dijodoxypropan, Normal-, Tertiär- und Isobutyljodid, Allyljodid), die Prüfung der anderen Jodderivate des Methans (Jodmethyl, Methylenjodid u. Tetrajodmethan), sowie die Prüfung anderer Halogensubstitutionsprod. des Methans ( $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_3\text{Br}$ , Chloroform, Bromoform, Jodchloroform  $\text{CHCl}_2\text{J}$ ). Von all diesen Substanzen besaßen nur Äthylidenjodid, Äthylenjodid, Äthylen-tetra-jodid, Jodmethyl, Methylenjodid, Tetrajodkohlenstoff, Jodchloroform,  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_3\text{Br}$ ,  $\text{CHBr}_3$  am Jodoformidiosynkratiker, wie das Jodoform eine stärkere Wirksamkeit als am normalen Organismus. Namentlich das *Jodchloroform* bewirkte ein typisches Jodoformexanthem. Da die Exanthembildung eine intensivere Rk. voraussetzt, darf geschlossen werden, daß der Jodoformidiosynkratiker mit den Alkylderivaten leichter reagiert, welche ein oder mehrere austauschbare, labile Halogenatome besitzen, die also alkylierend wirken. Die Epidermis des Jodoformidiosynkratikers besitzt demnach eine krankhaft gesteigerte Alkylierungsmöglichkeit, sie wird durch Alkylierungsmittel alkyliert, die mit der normalen Epidermis nicht, bezw. nicht in dem Maße reagieren, die Jodoformidiosynkrasie ist eine Methyl-, bezw. eine Methinüberempfindlichkeit. Daß in der Tat der alkylierende Charakter und nicht der J- oder Halogengehalt der Verbb. die ausschlaggebende Rolle spielt, beweist der Umstand, daß völlig halogenfreie Methylierungsmittel, Dimethylsulfat, Toluolsulfosäuremethyl-ester, beim Jodoformidiosynkratiker ebenfalls eine abnorm starke Hautaffektion hervorrufen. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 9. 509—38. 24/11. 1911. Basel. Dermatol. Abteil. d. med. Klinik.)

GUGGENHEIM.

W. B. Cannon, A. T. Shohl und W. S. Wright, *Emotionelle Glucosurie*. Katzen, welche gefesselt wurden, doch so, daß ihnen bei dieser Prozedur körperlicher Schmerz nicht zugefügt wurde, zeigten regelmäßig nach kurzer Zeit Zucker im Harn, vorausgesetzt, daß es sich um erregbare Tiere handelte, u. nicht um solche, die an das Verf. schon gewöhnt waren oder aus sonstigen Gründen dabei ruhig

blieben. Ebenso trat stets Zucker im Harn von Katzen auf, die in einen Käfig eingesperrt und während dieser Zeit von einem Hund angebellt und in Schrecken gehalten wurden. Die Verss. lehren, daß psychische Erregung, auch bei Abwesenheit von körperlichem Schmerz, Glucosurie zu erzeugen vermag. Bei Tieren, denen man vor Ausführung des Verss. die Nebennieren entfernt hatte, trat eine solche emotionelle Glucosurie nicht auf. (Amer. Journ. Physiol. 29. 280—87. 1/12. 1911. HARVARD Medical School.)

HENLE.

**Wilhelm Schlaudraff**, *Beitrag zur Kenntnis des Neurintuberkulins*. Die 25%ige MERCK'sche Neurinlsg. löst große Mengen Tuberkelbacillen fast vollständig auf. Die Auflösung geht um so rascher und vollständiger vor sich, je höher die Temp. ist (Optimum 56°). Die lösende Kraft des Neurins ist nicht nur Basenwrkg.; Neurin löst gleiche Menge Tuberkelbacillen in kürzerer Zeit viel intensiver auf, als es gleich stark alkal. NaOH und NH<sub>3</sub> tun. Natronlauge löst stärker als NH<sub>3</sub>. Bei der Auflösung durch Neurin ist zuerst eine Quellung der Bacillen bemerkbar, dann wird das Protoplasma mit Ausnahme der Granula gel., zuletzt erfolgt Lsg. der Granula, ob aller, ist noch nicht sicher erwiesen. Das Neurintuberkulin enthält nicht die bei der „Tuberkulinrk.“ giftig wirkenden Stoffe aus Tuberkelbacillen. Anaphylaxie durch Neurintuberkulin konnte weder gegen Neurintuberkulin, noch gegen Tuberkulin mit Wahrscheinlichkeit nachgewiesen werden, ebensowenig Anaphylaxie gegen Neurintuberkulin durch tuberkulöse Infektion. Als Antigen in der BORDES-GENGOU'schen Rk. ist das Neurintuberkulin brauchbar. Der durch Neurintuberkulin nachgewiesene Antikörper verhält sich gegen thermische Einflüsse genau so, wie der durch Alttuberkulin nachgewiesene. Präcipitationsverss. mit Neurintuberkulin als Antigen haben zu keinem sicheren Ergebnis geführt. Im Serum von mit Neurintuberkulin vorbehandelten Tieren konnte im Komplementbindungsverss. kein Immunkörper nachgewiesen werden.

Durch 10 Min. lange Einw. von 25% MERCK'schem Neurin auf eine sehr dichte Typhusbacillenemulsion (Neurin + Emulsion zu gleichen Teilen) bei 42° wird die spezifisch agglutinogene Substanz der Typhusbacillen nicht zerstört. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 12. 91—126. 22/12. [4/9.] 1911. Hamburg. Bakteriolog.-serolog. Abt. d. Pathol. Inst. am Allgem. Krankenhaus St. Georg.)

PROSKAUER.

## Agrikulturchemie.

**L. Maurantonio**, *Über die Böden von Acquaviva delle Fronti*. Vf. hat 29 Bodenproben aus der Umgegend von Acquaviva delle Fronti chemisch analysiert. Die Best. der Pflanzennährstoffe erfolgte in dem heißen HCl-Auszuge (20 g Boden mit 250 ccm HCl [12%ig.] längere Zeit auf dem W.-Bade erhitzen, nach dem Erkalten filtrieren und auf 500 ccm auswaschen). Die Resultate sind in einer Tabelle zusammengestellt. Die Böden enthalten im Mittel 7,77% organische Substanz (5,69% im Minimum, 9,55% im Maximum), die Löslichkeit beträgt 25,38% (8,03—50,10%), Eisen 8,13%, CaO 2,04% (0,70—6,11%), P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0,28%, K<sub>2</sub>O 0,48%, N 0,11%. (Staz. sperim. agrar. ital. 44. 805—12. 1911. Acquaviva delle Fonti. Landwirtschaft.-chem. Lab.)

GRIMME.

**M. X. Sullivan**, *Über das Vorkommen von Kreatinin in Böden*. (Vgl. S. 49.) *Kreatinin* findet sich sowohl in bebauten als auch in eben abgeernteten Böden, und zwar in letzteren in größerer Menge, woraus folgt, daß das V. von Kreatinin mit dem Wachstum der Pflanzen in Beziehung steht. Desgleichen wird es im W. gefunden, in welchem Weizenpflanzen gezogen sind; ferner in Weizenkeimen,

Weizenpflanzen, Weizenkleie, Roggen, Klee, Luzerne, Cowpea (Erbseart) u. Kartoffeln. Kreatinin bildet sich im tierischen Organismus aus Zerfallsprodd. des Albumins, und es ist das V. desselben in fast allen Pflanzen erklärlich. Das V. von Kreatin und Kreatinin in Böden erhöht die Fruchtbarkeit derselben. Der Nachweis des Kreatinins erfolgt durch die colorimetrische Methode und Herst. des charakteristischen Kreatininzinkchlorids. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 2035—42. Dezbr. [28/9.] 1911. Washington D. C. Lab. of Fertility Inceest. Bureau of Soils.)

STEINHORST.

**Hermann Kaserer**, *Über die biologische Reizwirkung natürlicher Humusstoffe. Einige Bemerkungen zur Arbeit von Theodor Remy und G. Rösing.* (Vgl. Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 30. 349; C. 1911. II. 784.) Die von KRZEMIENIEWSKI festgestellte Humuswrkg. ist von REMY und RÖSING im wesentlichen auf den Eisengehalt der Fl. zurückgeführt worden. Verss. des Vfs. mit Ferrocyanalkalium zeigten aber genau so, wie die Verss. von REMY mit Citraten u. Tartraten des Eisens, eine nur geringe Wirksamkeit der Fe-Verbb., wenn nicht noch andere Stoffe, vor allem  $Al_2O_3$  und  $SiO_2$ , in l. Form beigefügt wurden. Die Verss. von REMY zeigen ebenfalls die Notwendigkeit von  $Al_2O_3$  u.  $SiO_2$ . Neben Fe,  $Al_2O_3$  u.  $SiO_2$  kommen, wie Vf. demnächst zeigen wird, auch noch andere Stoffe in Betracht. Dadurch wird auch das sonderbare, von REMY gefundene Optimum des Eisenbedarfes des Azotobakters, das nach ihm 10-mal so groß ist, als der tatsächliche Gehalt der Bakterien, eine Erklärung finden. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 31. 577—78. 30/11. 1911. Wien.)

PROSKAUER.

**E. Pantanelli und G. Severini**, *Neuere Untersuchungen über Ammoniakdüngung bei grünen Pflanzen.* Nach einer Zusammenstellung der neueren Literatur beschreiben Vff. ihre eigenen Verss., betreffs derer auf das Original verwiesen werden muß. Es ergibt sich, daß Salpeterstickstoff durchweg besser wirkte auf die Entw. der grünen Teile wie Ammoniakstickstoff, bei der Fruchtbildung war die Wrkg. umgekehrt. Am schlechtesten wirkten organische  $NH_3$ -Verbb. u. unl. Ammoniumphosphat. (Staz. sperim. agrar. ital. 44. 873—908. [November 1911.] Rom u. Perugia.)

GRIMME.

**Bica Finzi**, *Über die Wirkung von Schwefelkohlenstoff auf die Keimkraft von Samen.* Vorläufiger Bericht. Vf. konnte nachweisen, daß bei verschiedenen Samen durch kurze Einw. von  $CS_2$  die Keimkraft nicht nur nicht vermindert, sondern sogar erhöht wurde. (Staz. sperim. agrar. ital. 44. 843—48. 1911. Parma. Botan. Garten d. Univ.)

GRIMME.

**Wilhelm Völtz**, *Die Verwertung der Trockenhefe bei der Schnellmast des Schweines.* Die Arbeit sollte Aufschluß geben, in welchem Umfange getrocknete Bierhefe als Kraftfuttermittel bei der Schnellmast des Schweines verwendet werden kann. Es wurden dazu Fütterungsversuche mit 9 Schweinen angestellt, wobei  $\frac{3}{4}$  des Stärkewertes vom gesamten verzehrten Futter durch Kartoffeln und rund 70% des Gehaltes an verdaulichem Rohprotein durch Trockenhefe gedeckt wurde, während Gerste nur in sehr zurücktretendem Maße, zu 5% des Stärkewertes der Futtermittel Verwendung fand. Es ergab sich, daß unter diesen Umständen die Hefe ein ausgezeichnetes Futtermittel, speziell auch im Hinblick auf die Rentabilität der Mast ist. Über weitere Einzelheiten cf. Original. (Wchschr. f. Brauerei 28. 537—41. 11/11. 550—56. 18/11. 1911; Ztschr. f. Spiritusindustrie 35. 1—2. 4/1. 14—15. 11/1. 25—27. 18/1. 38—39. 25/1. 48—49. 1/2. Berlin. Ernährungsphysiol. Abt. d. Inst. f. Gärungsgewerbe d. Landw. Hochschule.)

KEMPE.

## Mineralogische und geologische Chemie.

P. Saurel, *Über die Nomenklatur der Krystallographie*. Als Einteilungsprinzip nimmt Vf. die drei Symmetrieelemente: Achsen der direkten Symmetrie, Achsen der inversen Symmetrie und Symmetriezentrum an. Hiervon ausgehend, gelangt er zu vier Symmetriegruppen: 1. solchen, die durch alleinige Existenz von Achsen der direkten Symmetrie charakterisiert sind; 2. solchen mit einem Symmetriezentrum; 3. solchen mit Achsen der inversen Symmetrie ohne Symmetriezentrum u. 4. solchen ohne irgend ein Symmetrieelement. Die Gruppe 1. umfaßt 5 Typen (cyclisch, diedrisch, tetraedrisch, oktaedrisch, ikosaedrisch), von denen ausgehend man die in den anderen Gruppen möglichen Typen ableiten kann. Auf diese Weise gelangt man zu einer Typenreihe, von der einige Glieder wegen des Gesetzes der rationalen Indices kristallographisch unmöglich sind und so schließlich zu den bekannten 32 Symmetrieklassen, welche entsprechend der gegebenen Ableitung mit neuen Namen, Buchstaben- und Zahlensymbolen belegt und in sechs Systeme eingeordnet werden. (*Ztschr. f. Krystallogr.* 50. 1—5. 19/12. 1911. New York.) ETZOLD.

G. Spezia, *Angebliche chemische Wirkungen des Druckes beim Mineralmetamorphismus*. VAN HISE hat entwickelt (*Monographs U. St. Geol. Surv.* 47. 1286 SS.; *Ztschr. f. Krystallogr.* 43. 305; C. 1907. II. 175), daß in einer Tiefe von 10000 bis 12000 m bloßer Druck instande wäre, silicifizierend, deshydratisierend u. desoxydierend zu wirken. Dem widersprechen die Verss. des Vfs. 12000 m Tiefe entsprechen einem Druck von 3400 Atmosphären. Kieselsäure und Kalkspat gaben bei gewöhnlicher Temp. und einem Druck von 6000 Atmosphären während eines Jahres keinen Wollastonit, es zeigt sich also keine Silicifizierung. Weitere Verss. gingen von der Annahme aus, daß in 12000 m Teufe der Druck in allen Richtungen gleich hoch sei. Alabaster, Alaun und Limonit wurden nun in eine wasserfreie pulverförmige Substanz (Quarz) gebettet und bei gewöhnlicher Temp. 8 Monate lang dem gleichförmigen Druck von 8000 Atmosphären ausgesetzt. Wenn W. je aus der wasserhaltigen Substanz ausgetrieben werden sollte, so hätte es in die Zwischenräume des Quarzpulvers eindringen können, die Wasserbest. der gepreßten Substanzen zeigten aber, daß keine Deshydratisierung stattgefunden hatte. Wenn VAN HISE darauf hinweist, daß auch höhere Temp. die Deshydratisierung bewirken könne, daß man aber die relative Wichtigkeit von Druck u. Temp. nicht kenne, so erinnert Vf., um den kolossalen Unterschied von Temp. und Druck zu zeigen, an die Möglichkeit, bei genügend hoher Temp. eine wasserhaltige Substanz im W. selbst zu entwässern. Goethit entwässerte sich, wenn er 7 Tage lang in W. im geschlossenen Stahlzylinder auf 330° erhitzt wurde, blieb aber unverändert, als er von Quarzpulver umgeben 26 Tage lang dem gleichförmigen Druck von 9500 Atmosphären bei gewöhnlicher Temp. ausgesetzt wurde. Die Desoxydierung hielt VAN HISE bei genügend hohem Drucke für theoretisch möglich. Indem Vf. aber CuO einmal mit Mg und dann mit K einen Monat lang bei gewöhnlicher Temp. und einem Druck von 9500 Atmosphären in Berührung brachte, erhielt er keinerlei Desoxydation, die zu erwarten gewesen wäre, da in beiden Fällen die Summe der Molekularvolumina der angewandten Körper größer war, als diejenige der eventuell durch die Druckreaktion zu erhaltenden. Trotz höherer D. und folglich geringerem Volumen wandelte sich auch Kalkspat bei einem 7 Monate währenden Druck von 7000 Atmosphären nicht in Aragonit um. Betreffs der durch Druck verursachten Plastizität der Gesteine warnt Vf. vor der Verwechslung der Wrkkg. von einseitigem mit allseitig gleichförmigem Druck, welch letzterer allein weder Metalle, noch plastische Substanzen fl. zu machen vermag. Wismut hat in fl. Zu-

stande größere D. als in festem, müßte also durch Druck verflüssigt werden. Als aber Vf. auf Wismut Platin legte u. 48 Stunden lang einem Druck von 9000 Atmosphären bei gewöhnlicher Temp. aussetzte, lag letzteres noch auf jenem, während es hätte unten liegen müssen, wenn das Wismut verflüssigt worden wäre. (Atti R. Acc. Sc. Torino 46. 19 SS.; N. Jahrb. f. Mineral. 1911. II. 167—68. 16/12. 1911. Ref. LINCIO.)

ETZOLD.

L. Wagner, *Chemisch-krytallographische Beiträge. Jodphosphonium*,  $\text{PH}_4\text{J}$ . Durch Sublimation in zugeschm. Glasröhre bei gelinder Temp. tetragonale Würfel u. Tafeln, stark hygroskopisch, optisch einachsig, positiv, mittlere Doppelbrechung. Unvollkommene Spaltbarkeit nach  $\{100\}$ , D. 2,86. — *Tetramethylphosphoniumjodid*,  $\text{P}(\text{CH}_3)_4\text{J}$ . Darst. nach HOFMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 1871. 209), doch wurde etwas mehr Methylalkohol genommen u. darauf geachtet, daß sich die beiden Substanzen nicht schon während des Einschmelzens berühren. Aus wss. Lsg. bei langsamer Verdunstung große, ditetragonal-bipyramidale Krystalle, 1 : 0,731. Kurze Prismen, Tafeln oder auch Nadeln. Spaltbarkeit vollkommen nach  $\{001\}$ , etwas weniger vollkommen nach  $\{100\}$ . Optisch einachsig, negativ, mittlere Doppelbrechung, D. 1,746. — *Calciumformiat*,  $\text{Ca}(\text{COOH})_2$ , rhombisch-bipyramidal, D. 2,023. — *Strontiumformiat*,  $\text{Sr}(\text{COOH})_2$ , rhombisch-bisphenoidisch, 0,7846 : 1 : 0,8292, D. 2,693. Die Calciumverb. vermag kleine Mengen von Sr- oder Ba-Formiat aufzunehmen, wobei der Habitus stark beeinflußt wird. Weiterhin entsteht eine tetragonale Zwischenform, keine Molekülverb., denn D. zeigt verschiedene Werte. Endlich vermag Sr-Formiat unter starker Beeinflussung des Habitus kleine Mengen von Ca-Formiat aufzunehmen. Beide Salze sind also isotrimorph. Ca-Formiat bildet kein Hydrat, zeigt aber in der Sr-Verb. eine weitgehende Mischbarkeit. Reines  $\text{Sr}(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  hat D. 2,259. Die DD. der Mischungen schwankten zwischen 2,206 u. 2,133. — *Wasserfreie Oxalsäure*,  $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . Beste Krystalle bei langsamer Abkühlung in h. Eg. Rhombisch-bipyramidal, 0,8301 : 1 : 0,7678. Vollkommene Spaltbarkeit nach  $\{100\}$ , D. 1,9. — *Nitrobenzol*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ . Die fl. Verb. wurde in Schalen der Winterkälte ausgesetzt. Monokline, längere o. kürzere Prismen, 1,28 : 1 : ?,  $\beta = 117^\circ 21'$ . (Ztschr. f. Krystallogr. 50. 47—56. 19/12. 1911. Nürnberg.)

ETZOLD.

B. S. Butler und W. T. Schaller, *Mineralien von Beaver County, Utah. Beaverit*, ein neues Mineral, ist häufig unter den sekundären Mineralien der Hornsilbermine bei Frisco, besitzt kanariengelbe Farbe und sieht, mit bloßem Auge betrachtet, erdig aus, während er sich u. Mk. aus hexagonalen Plättchen zusammengesetzt erweist. Das zwischen den Fingern leicht zerreibliche, stark lichtbrechende Material ist in kochender HCl l. und liefert die Zahlen unter 1., welche gut mit der Formel  $\text{CuO} \cdot \text{PbO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  übereinstimmen. Da ein Teil des Eisens durch Tonerde vertreten und  $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 3 : 1$  ist, schreibt man die Formel besser:  $4\text{CuO} \cdot 4\text{PbO} \cdot 3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SO}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ . Das gesamte W. ist Konstitutionswasser und entweicht erst bei mehr als  $250^\circ$ . Der Beaverit hat keine Beziehungen zu irgend einem bekannten Mineral. — *Wurtzit* ist ein reichlich vorhandenes primäres Erz derselben Mine, bildet Pyramiden mit starker horizontaler Streifung und weist starke Luminescenz auf. — *Plumbojarosit* ist in mehreren

	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	PbO	CuO	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{SO}_3$	$\text{H}_2\text{O}$	Unl.	ZnO	Summe
1.	17,28	3,64	29,44	9,70	—	—	21,32	9,02	10,05	—	100,45
2.	42,11	—	18,32	—	0,13	—	27,59	9,16	2,64	0,30	100,25.

Bergwerken tonnenweise vorgekommen und aus Fe-, Pb-, Cu- und Zn-Sulfiden hervorgegangen. Er besitzt braune Farbe, ein glimmerartiges Aussehen, Seidenglanz,

läßt sich zwischen den Fingern zerreiben, fühlt sich wie Graphit an und bildet hexagonale Platten. D. 3,6. Die Zus. ist unter 2. angegeben. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 32. 418—24. Dezember 1911.) ETZOLD.

**Bela Mauritz**, *Über einige gesteinsbildende Mineralien. Mikroklin* (29,7 Ab, 70,3 Or) aus dem Eliolithsyenit von Ditro hatte Zus. 1., *Eliolith* 2. u. *Amphibol* 3. Auf Eisenspat sitzender *Albit* von Sajohaza gab die Zahlen unter 4. und ist von idealer Reinheit (0,6 Or, 98,9 Al, 0,5 An). — Granat (*Almandin*) aus dem Andesit des Granatenberges bei Szokolhyahuta hatte die Zus. 5. — *Olivine* Einschlüsse aus dem Basalt von Medves bei Salgó-Targán bestehen nach Analyse 6 aus 23,4 Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> u. 76,6 Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (Gewichtsprozente). — *Augite* Einschlüsse desselben Basalts lieferten die Zahlen unter 7. u. *Oligoklase* Einschlüsse diejenigen unter 8. bei 7—8 cm Größe.

	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	Summe
1.	65,29	—	19,06	Sp.	—	—	Sp.	—	3,44	11,47	0,24	99,50
2.	43,96	—	33,01	0,87	—	—	—	—	15,84	5,39	0,67	99,74
3.	37,69	5,67	13,41	6,33	10,43	0,43	10,97	8,61	3,66	2,33	—	99,53
4.	68,95	—	19,60	—	—	—	0,13	—	11,72	0,10	—	100,50
5.	37,20	—	20,32	1,79	28,67	1,56	5,86	4,28	0,34	0,05	—	100,07
6.	39,22	—	—	—	16,57	—	—	44,01	—	—	—	99,80
7.	42,59	3,54	10,63	6,52	5,56	0,37	21,47	7,86	1,67	—	—	100,21
8.	61,27	—	24,15	Sp.	—	—	4,99	—	8,47	1,00	0,42	100,30.

(Földtani Közlely 40. 581—90; N. Jahrb. f. Mineral. 1911. II. 191—94. 16/12. 1911. Ref. BAUER.) ETZOLD.

**Luigi Colomba**, *Einige Minerale aus dem Hochtal von Aosta*. Im Kontaktbereich des Granits vom Mte. Bianco finden sich unbedeutende Bleiglanzlagerstätten, die in unmittelbarer Nähe des Granits Flußspat, in etwas größerer Entfernung Schwespat als Gangart enthalten. Zwischen den Schwespatkrystallen sitzen wasserhelle Lamellen von *Albit*, welche entsprechend der Formel  $9\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{16} + (\text{Ba}, \text{Ca})\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  aus 66,25 SiO<sub>2</sub>, 20,45 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1,84 BaO, 0,49 CaO und 19,97 Na<sub>2</sub>O (a. d. Diff.) bestehen. (Atti R. Accad. d. sc. Torino 45. 16 SS.; N. Jahrb. f. Mineral. 1911. II. 194—95. 16/12. 1911. Ref. BAUER.) ETZOLD.

**H. Lück**, *Beitrag zur Kenntnis des Kieserits*. Material von der Hildesia bei Hildesheim gab  $\alpha = 1,5178$ ,  $\beta = 1,5310$ ,  $\gamma = 1,5832$  (Na-Licht), daher  $\gamma - \alpha = 0,0654$ . Ferner ergaben Messungen des Achsenwinkels für verschiedene Lichtsorten  $\rho > \nu$ . (Kali 4. 540; N. Jahrb. f. Mineral. 1911. II. 172. 16/12. 1911. Ref. BOEKE.) ETZOLD.

**Giovanni D'Achiardi**, *Pickeringit (Pikroallumogen) von der Insel Elba*. ROSTER hatte auf Grund einer Analyse das Mineral Pikroallumogen vom Pickeringit abgetrennt, GROTH die Vermutung ausgesprochen, daß der erstere ein Gemenge sei. Vf. stellt auf Grund neuer Analysen fest, daß dem Pikroallumogen keine Selbstständigkeit zukommt, u. daß er auch kein Gemenge ist. Der Elbaner Pickeringit bildet röhrenförmige, seidenglänzende Krusten mit verworren faseriger Struktur, besitzt weißliche, gelbliche, rötliche oder braune Farbe, hohe Interferenzfarben, eine Auslöschungsschiefe von 30° und ist optisch positiv. (Atti soc. Tosc. di Sc. Nat. 19. 3; N. Jahrb. f. Mineral. 1911. II. 188. 16/12. 1911. Ref. BAUER.) ETZOLD.

**Thorolf Vogt**, *Bertrandit von Island im südlichen Norwegen*. Das Mineral war bis jetzt in Skandinavien unbekannt und wurde in einem der mineralreichen

Granitpegmatitgänge gefunden als pseudomorphe B. nach Beryll. An den tafelförmigen Krystallen fand sich die neue Form {023}. Härte 6,5. D.<sup>20</sup> 2,597. Die optischen Eigenschaften sind im Original nachzulesen. Die Analyse lieferte 51,03 SiO<sub>2</sub>, 41,45 BeO, 0,25 CaO, 7,18 H<sub>2</sub>O, woraus sich die Formel H<sub>2</sub>Be<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub> ergibt. Die Analyse wurde mit frischem Material durchgeführt und auf die Wasserbestimmung besonderer Wert gelegt. (Ztschr. f. Krystallogr. 50. 6—13. 19/12. 1911. Kristiania.) ETZOLD.

A. E. Fersmann, *Materialien zur Untersuchung der Zeolithe Rußlands. I. Leonhardt und Laumontit aus der Umgebung von Simferopol (Krim)*. Vf. bezeichnet als *Laumontit* ein Mineral der Formel Ca<sub>2</sub>Al<sub>4</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>24</sub>·8H<sub>2</sub>O, als *sekundären Laumontit* das durch Verwitterung und Dehydratation aus dem ersten entstandene Mineral mit der Formel Ca<sub>2</sub>Al<sub>4</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>24</sub>·7H<sub>2</sub>O und als *primären Leonhardt* das unmittelbar aus Lsgg. ausgeschiedene Mineral (Ca,K<sub>2</sub>,Na<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Al<sub>4</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>24</sub>·7H<sub>2</sub>O. Die drei Modifikationen besitzen bestimmte äußere Kennzeichen, und jede ist an gewisse Entstehungsbedingungen gebunden. Zur ersten Gruppe gehören die Spalten und Mandeln in Mesobasalten (Melaphyren) ausfüllenden, mit postvulkanischer Tätigkeit zusammenhängenden Zeolithe, zur zweiten die durch hydrothermale Prozesse entstandenen Zeolithe u. zur dritten die durch oberflächliche Wrkg. der Gewässer gebildeten Zeolithe. Leonhardt und Laumontit sind selbständige Mineralarten, *Caporcianit* ist sekundärer Leonhardt. Der Laumontit ist an der Erdoberfläche nicht stabil, sondern geht unter Wasserverlust leicht in Leonhardt über. Primärer Leonhardt ist bei normalen Verhältnissen stabil. Sekundärer Leonhardt entsteht bei der Verwitterung des Laumontits und kommt gewöhnlich in Paramorphosen nach diesem vor. Primärer u. sekundärer Leonhardt unterscheiden sich dadurch, daß letzterem die Spaltbarkeit nach {010} fehlt. Primärer Leonhardt aus dem Kurzowschen Bruch hat Zus. 1, von Tscheschmedschi Zus. 2.

	H <sub>2</sub> O (unter 110°)	H <sub>2</sub> O (über 110°)	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO
1.	2,03	11,39	50,94	22,30	0,12	7,65
2.	1,96	11,14	51,30	21,01	0,55	7,58
	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Summe	D.	
1.	—	4,01	2,06	100,50	2,9992—2,3094	
2.	0,19	4,02	2,90	100,65	2,3134—2,3214.	

(Trav. d. Musée géol. Pierre le Grand pr. l'Acad. Imp. d. sc. St. Pétersbourg 2. 103—50; Ztschr. f. Krystallogr. 50. 75—76. 19/12. 1911. Ref. SSUSCHTSCHINSKI.) ETZOLD.

A. Johnsen, *Über Glaukonit in den Kupsten und im Untergrund der Kurischen Nehrung*. Der Glaukonit stammt aus dem Unteroligocän, von dem eine Scholle in den Diluvialmassen bei der erstmaligen Hebung, die zur Entstehung der Nehrung führte, anzunehmen ist, und hat folgende Zus.:

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	Summe
47,67	9,29	19,88	1,28	4,03	1,95	3,00	3,68	7,88	100,66.

(Schriften der phys.-ökon. Ges. zu Königsberg i. Pr. 1908. 51—60; Ztschr. f. Krystallogr. 50. 90. 19/12. 1911. Ref. DÜRRFELD.) ETZOLD.

Robert Stewart, *Das Vorkommen von Kaliumnitrat in Westamerika*. Vf. hat *Kaliumnitrat*, welches in rotem Sandstein gefunden ist, untersucht. Das Untersuchungsergebnis ist in der unten folgenden Tabelle angegeben.

Es liegt nach der Unters. ein Gemenge von KNO<sub>3</sub> und CaSO<sub>4</sub> vor. Aus dem

V. kleinerer Mengen von  $\text{KNO}_3$  in Westamerika muß auf das Vorhandensein ab-

	Nitrat 1.	Nitrat 2.	Sandstein
In W. unl. Rückstand . . . . .	4,22	2,73	98,21
Salpetersäurestickstoff . . . . .	11,12	11,48	0,127
Ammoniakstickstoff . . . . .	nicht vorhanden	nicht vorhanden	nicht vorhanden
Calcium . . . . .	2,91	2,12	—
Magnesium . . . . .	0,11	0,17	—
Kalium . . . . .	30,89	31,55	0,18
Schwefel . . . . .	1,54	1,58	—
Chlor . . . . .	Spuren	Spuren	—

baufähiger Lager geschlossen werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 1952—54. Dez. [18/10.] 1911. Logan. Utah. Chem. Lab. of Utah. Exp. Stat.) STEINHORST.

**F. Loewinson-Lessing**, *Zur Frage über die Klassifikation der Eruptivgesteine*. Vf. wendet sich gegen die amerikanische Klassifikation, weil bei ihr die chemische Zus. nicht nach den in den Gesteinen wirklich vorhandenen Mineralien berechnet wird. Den gesunden Kern jener Klassifikation sieht er in der Gruppierung der Mineralien nach den gegenseitigen Mengen der Hauptgemengteile. Um die Künstlichkeit zu umgehen, teilt Vf. alle Gesteine nach den Mengen der weißen und dunklen oder Fe, Mg-haltigen Mineralien in fünf Gruppen: Leukolythe, Leukokrato-lythe, Mesolythe, Melanokrato-lythe und Melanolythe. Vf. wendet sich gegen die ganz künstlichen Grenzen der Amerikaner, die als einen Mitteltypus ein Gestein nehmen, das gleiche Mengen von leukokraten und melanokraten Gemengteilen enthält; er nennt dagegen mesolytisch ein Gestein, das der eutektischen Mischung dieser Gemengteile entspricht oder nur um 5—10% von derselben abweicht. Kleine Gebiete nehmen auch die melanolytischen und leukolytischen Gesteine ein (bis 5%). Da die leukokrato-lytischen u. melanokrato-lytischen Gebiete zu groß sind, werden in ihnen noch leukoptolische und melano-lytische Felder unterschieden. Um die Stelle des Gesteins in diesem System zu finden, wendet sich Vf. zu der ROSIWALDSchen Methode und zu dem HIRSCHWALDSchen Okular. Die systematische Durchführung der Klassifikation wird natürlich erst möglich, wenn die eutektischen Verhältnisse bei Gesteinen mit mehr als zwei Komponenten studiert sein werden. (Ber. d. Polytechnikums in St. Petersburg 5. 473—78; N. Jahrb. f. Mineral. 1911. II. 213. 16/12. 1911. Ref. LUCZISKY.) ETZOLD.

**F. Zirkel**, *Über die granatreichen Einschlüsse im Basalt des Finkenberges bei Bonn*. UHLIG hat in seinem „Beitrag zur Kenntnis der Granate in vulkanischen Gesteinen u. Auswürflingen des Niederrheins“ (Verh. des naturhist. Ver. d. preuß. Rheinlande u. Westfalens 67. 307) hell oder dunkel fleischfarbene, neben vorwiegendem Granat aus monoklinem Augit und wohl auch Wollastonit bestehende Einschlüsse als normale Kalksilicathornfelse gedeutet, während Vf. dieselben zu den Urausscheidungen gestellt hat (Abh. d. math.-phys. Kl. d. K. Sächs. Ges. d. Wiss. 28. 143; Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1908. 417; C. 1906. I. 589; 1908. II. 724). Vf. verteidigt seine Auffassung und kommt schließlich dahin, daß das Erscheinen jener Mineralkombination als Umrundung anderer Einschlüsse die Deutung als Kalksilicathornfels vollständig ausschließt. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1911. 657—63. 1/11. 1911. Bonn.) ETZOLD.

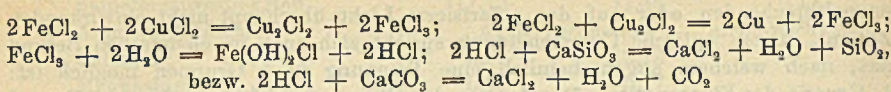
**Wladimir Tschirwinski**, *Zur Frage über die mineralogische Natur der russischen Phosphorite*. Beim Studium der russischen Phosphorite ist bis jetzt die mikro-  
skopische Unters. vernachlässigt worden, mittels derselben konnte Vf. konstatieren,



daß fast sämtliche Vorkommnisse ein krystallinisches Phosphatzement besitzen. Dieses Zement ist nicht einheitlicher Natur, so daß sich optisch zwei Gruppen von Phosphoriten unterscheiden lassen, nämlich 1. solche mit krystallinischem Phosphat und  $\gamma-\alpha$  ungefähr 0,008 und 2. solche mit einem wesentlich schwächer (0,004) doppeltbrechenden oder auf das polarisierte Licht überhaupt nicht einwirkenden Zement. Diese optische Unterscheidung spricht sich auch im chemischen Befund aus, nach welchem augenscheinlich eine Trennung in 5 Gruppen möglich ist: 1. Gruppe der Fluorapatite. Das Zement derselben entspricht ungefähr der Formel  $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$  und besitzt schwache Doppelbrechung. Hierher gehört ein Teil der podolischen Phosphorite, die von Kostroma, Nischinowgorod u. die Mehrzahl derjenigen vom 2. optischen Typus. — 2. Die Podolitgruppe („umkrystallisierte“ podolische Phosphorite im Quellgebiet der Uschitza). Dieselben entsprechen der Formel  $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaCO}_3$ , sind sehr gut krystallisiert (einzelne Krystalle u. große Sphärolithen) und haben  $\gamma-\alpha = 0,0075-0,0080$ . — 3. Die Phosphorite mit radialstrahligem Phosphatzement, in dessen Bestand chemisch gebundenes kohlen-saures und phosphorsaures Calcium u. Fluorcalcium tritt,  $\gamma-\alpha = 0,008$ . Die Sphärolithe sind optisch negativ. Hierher gehören die Kursker u. Oreler Vorkommnisse sowie ein Teil derer von der Uschitza. Die Kursker Vorkommen haben die Formel  $2\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot \text{CaF}_2$ , ungefähr dieselbe haben wahrscheinlich die Mehrzahl der Phosphorite vom 1. optischen Typus. Je nach dem fallenden oder steigenden Gehalt an kohlen-saurem Kalk nähern oder entfernen sich die Glieder dieser Gruppe von den Apatiten. — 4. Die Gruppe ohne Fluor. Das vermeintliche Phosphat hat nach der Analyse von INOSTRANZEW die Formel  $3\text{Ca}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{CaCO}_3$ , ob dasselbe mit dem Dahllit identisch oder selbständig ist, steht noch nicht fest. Hierher gehört der Phosphorit aus dem Dorfe Popowa. — 5. Die Gruppe, in deren Zement Ton- und Eisenphosphate eine Rolle spielen und zu der ein Teil der Kiewschen Phosphorite gehört. — Dem Original sind mehrere Analysen beigegeben. Bei weiteren Unterss. ist namentlich auf die Best. des chemisch gebundenen W. zu achten. (N. Jahrb. f. Mineral. 1911. II. 51—74. 16/12. 1911. Kiew.) ETZOLD.

Ed. Donath, *Was ist Steinkohle?* Der Vf. gibt nachstehende Definition: Steinkohle ist dasjenige Gestein, welches einer älteren Formation als der Tertiärformation angehört, also zumindest der Kreide; doch ist die Zugehörigkeit zur Kreideformation nicht entscheidend, weil es auch Kreidekohle mit vorwiegendem Braunkohlencharakter gibt. — Das Gestein muß mit deutlicher Flammenentw. brennen, damit es auch zum Hausbrand, zur Kesselheizung etc. direkt verwendet werden kann. Die eingeleitete Entzündung muß die weitere Verbrennung veranlassen. Es muß sich unbedingt direkt als Heizmaterial für Rostfeuerungen verwenden lassen. Seine Verwendbarkeit zur Erzeugung von Heizgas ist nicht maßgebend. — Es müssen alle chemischen Kriterien hinsichtlich des bisher festgestellten Verhaltens gegen verd.  $\text{HNO}_3$ , sowie des Verhaltens bei der trocknen Dest. und der Eigenschaften dieser Destillationsprodd. zutreffen. Ein Gestein, aus welchem kein ammoniakal. Gaswasser dargestellt werden kann und kein Teer, welcher vorwiegend KW-stoffe der aromatischen Reihe zu erzeugen gestattet, ist keine Steinkohle. — Das Gestein darf nicht über 50% Glührückstand, also Asche, enthalten, und der Verbrennungsrückstand darf nicht von einer solchen chemischen Zus. sein, daß er als solcher unmittelbar zu technischen Zwecken verwendet werden kann, so daß diese Verwendung überwiegend wichtiger ist als die Verwendung des Gesteins zur Wärmeentw. oder zur Gewinnung von brennbaren Gasen. (Österr. Chem.-Ztg. [2] 14. 305—8. 15/12. 1911. Chem. techn. Lab. I. Deutsche Techn. Hochschule Brunn.) BLOCH.

A. C. Lane, *Bergwerkswasser*. In dem Vortrag wird mit Bezug auf die Cu-Ausscheidung aus Tiefenwässern an Verss. von FERNEKES erinnert, welcher Lsgg. von  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{CuCl}_2$ , etwas  $\text{KBr}$  und  $\text{CaCO}_3$  oder  $\text{CaSiO}_3$  oder Prehnit oder Datolith auf  $280^\circ$  erhitze, wobei sich Cu durch Oxydation von  $\text{FeCl}_2$  abschied.



Diese Resultate sind auf das Cu-Vorkommen in den Mandelsteinen, Konglomeraten u. Sandsteinen der Keweenawanserie anzuwenden. Das zwischen den Lavadecken eingeschlossene „connate“ W. (vgl. Bull. Geol. Soc. Amer. 19. 501; C. 1911. II. 1551) muß durch die Laven lange eine hohe Temp. gehabt und die Melaphyre stark zersetzt haben, wodurch sich die Chloritisierung, Serpentinisierung u. Zeolithisierung, verbunden mit B. von Epidot, Quarz, Hämatit vollzog; hierbei wurde viel  $\text{H}_2\text{O}$  gebunden, so daß sich dessen Rest mit Chloriden anreichern mußte. Die Temp. sank, das W. zog sich zusammen, oberflächliches  $\text{H}_2\text{O}$  drang in die Hohlräume ein, das connate W. wich in tiefere Gebiete zurück oder vermischte sich mit dem Sickerwasser. Letzteres drang einige tausend Fuß tief ein und begann eine zweite Zersetzungsperiode. Die Wässer führten gelöste  $\text{CO}_2$  u.  $\text{SiO}_2$  mit sich hinab und fällten aus dem  $\text{CaCl}_2$ -reichen connaten W. Prehnit, Epidot, Calcit etc. aus; ihre  $\text{SO}_3$  fällte Baryt, Gips etc.;  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  fällte  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{CaCO}_3$  und  $\text{NaCl}$  ging in Lsg. Schließlich schieden sich auch Datolith, Orthoklas, Natrolith, Apophyllit und Analcim aus. Bei B. von Calcit und Prehnit entstand gediegenes Cu, wie obiges Experiment u. die Paragenese beweisen. (Annual meeting of the Lake superior mining institut, 90 SS.; N. Jahrb. f. Mineral. 1911. II. 208. 16/12. 1911. Ref. JOHNSEN.)

ETZOLD.

Hugo Erdmann (†) und Ernst Erdmann, *Aerologische Beobachtungen während des am 18./19. Mai 1910 erwarteten Durchganges der Erde durch den Schweif des Halleyschen Kometen*. Zur Zeit des Durchganges wurden wissenschaftliche Ballonaufstiege unternommen, die in der Hauptsache den Zweck hatten, Luftproben aus den höheren Schichten der Atmosphäre zu entnehmen. Zur Probenahme dienten evakuierte Gefäße nach TEISSERENC DE BORT, deren ausgezogene Spitze abgebrochen u. nach Ausgleich des Druckes mittels eines durch Akkumulatoren glühend gemachten Platindrahts wieder zugeschmolzen wurden. H. ERDMANN stellte fest, daß die durch Kitt u. Asbestpapier von der Außenluft abgeschlossene glühende Platinspirale keine Gefahr für das Ballongas in sich birgt, da die Umhüllung nach Art der DAVYSchen Sicherheitslampe wirkt. Auch der Schließungsfunken der Stromquelle (4 Volt) erwies sich als gefahrlos, der doch mit bloßem Auge deutlich sichtbare Funke bewirkt keine Zündung von Knallgasgemisch.

Zur Unters. (E. ERDMANN) gelangten 6 Proben aus höheren Luftschichten; sie erstreckte sich auf  $\text{SO}_2$ , Cyanverb. u. seltene Edelgase. Schweflige Säure war in den Luftproben nicht chemisch nachweisbar. Die Grenze der Genauigkeit des Nachweises (Durchleiten der Luft durch J-Lsg. von bekanntem Gehalt) liegt bei etwa 0,025 cem  $\text{SO}_2$  im l. — Ebenso wenig nachweisbar waren Cyan oder Cyanwasserstoffsäure. Die Empfindlichkeit der spektroskopischen Untersuchungsmethode liegt sicher unterhalb 0,03 Vol.-%, wahrscheinlich noch weit unterhalb dieser Grenze. — *Kohlendioxyd* ist in der bei 8000 m Höhe entnommenen Luftprobe qualitativ nachweisbar. — Am schwierigsten war die *quantitative Best. der seltenen Edelgase*, für welche eine besondere Methode ausgearbeitet werden mußte, da für die einzelne Unters. nur je etwa 400 cem Luft zur Verfügung standen. Es ist gelungen, diejenigen Gase, welche so niedrig oder niedriger sieden wie Neon,

zu isolieren u. in ihrer Gesamtheit mit einer Genauigkeit von ca. 1 mm zu messen. Das Prinzip besteht darin, daß die zu untersuchende Luft durch Abkühlung mit fl., im Vakuum sd. Luft von der Hauptmenge des N u. O befreit wird, so zwar, daß das gesamte *Neon* u. *Helium* in 10 cm sich anreichert. Diese 10 cm werden mit 1 g frisch ausgeglühter u. stark abgekühlter Kokosnußköhle so lange in Berührung gelassen, bis das Restgas ein von den Banden des N völlig freies Spektrum zeigt. Die kleine Menge des übriggebliebenen Restgases wird dann quantitativ in ein genau kalibriertes Meßröhrchen von 3 mm Durchmesser übergeführt, wo die Messung des Volumens unter stark vermindertem Druck ( $\frac{1}{8}$ — $\frac{1}{10}$  Atm.) vorgenommen wird. Im letzteren Falle macht 1 mm der Teilung nur etwa  $\frac{1}{2}$  mm Gas aus; mit Hilfe eines Kathetometers können noch Zehntel mm abgelesen werden. — In 650 cm Straßenluft (in Halle) war freier *Wasserstoff* nicht nachweisbar, desgl. in der Luftprobe aus 700 m Höhe. Dagegen trat bei der Probe aus 3700 m Höhe die H-Linie schwach, bei der aus 8000 m sehr deutlich im Spektrum des Restgases auf. Wie an H steigt mit der Höhe der Luftschicht auch der Gehalt an Helium u. Neon. Die Gesamtheit dieser 3 Gase betrug in niederster Luftschicht 26,2 mm, in 8000 m Seehöhe 37,7 mm pro 1 Luft. — Krypton u. Xenon konnten spektroskopisch nicht nachgewiesen werden. Aus den Unterss. folgt, daß der HALLEYSche Komet während der Aufstiege vom 19. Mai 1910 die Zus. der Erdatmosphäre nicht geändert hat.

Einige Stunden, nachdem der Komet in Erdnähe gewesen war, wurde (H. ERDMANN) mittels des im Original abgebildeten ERDMANNschen Verflüssigers (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 1207; C. 1906. I. 1638) in 3100—4500 m Seehöhe etwa 1 cbm Luft verflüssigt. Diese Luft enthielt weder von SO<sub>2</sub> noch von Cyanverb. eine nachweisbare Menge. In den nicht kondensierten Restgasen war Neon und Helium vorhanden, u. zwar war der Gehalt der Höhenluft an diesen Gasen nicht unerheblich größer als in den niederen Luftschichten. Krypton u. Xenon ließen sich nicht nachweisen. Die letzten Verdampfungsrückstände bestanden außer O u. N aus Argon u. CO<sub>2</sub>. (Sonderabdruck aus Band 6 der Ergebnisse der Arbeiten des Kgl. Preußischen Aeronautischen Observatoriums bei Lindenberg. 221 u. 223 bis 232. 1911. Charlottenburg. Anorg.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule. Halle. Inst. für angew. Chemie d. Univ.)

JOST.

O. C. Farrington, *Meteoritenstudien. Meteorit von Leighton*, gefallen am 12. Januar 1907, 8 Uhr nachmittags südlich von Leighton, Alabama, Gewicht 877 g. Der Stein ist typisch breccienähnlich im Sinne von BREZINA u. besteht zu ungefähr gleichen Teilen aus Olivin und Bronzit, teils als Chondren, teils als Bruckstückchen von solchen oder Krystallen, sowie aus Nickeleisen u. Troilit. Eine unvollständige Analyse von NICHOLS ist beigegeben. — *Meteoriten von Quinn Canyon* (Nevada). Das 1450 kg wiegende Eisen ist ein Oktaedrit von mittlerer Lamellenbreite u. der untenstehenden Zus. (NICHOLS). Die an zwei Stellen vorhandene Magnetiseisenkruste bestand aus 54,60 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 20,84 FeO, sowie aus SiO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CaO u. H<sub>2</sub>O. — Betrachtungen über die Zus. des *Taenits* führen zu dem Resultat, daß dessen Zus. zwischen Fe<sub>2</sub>Ni und FeNi schwankt:

Fe	Ni	Co	Cu	P	Si	Summe
91,63	7,33	0,73	Sp.	0,20	0,02	99,91.

(Field Mus. of Nat. Hist. Geol. Ser. 3. Nr. 8. Publ. 145. 165—93; N. Jahrb. f. Mineral. 1911. II. 201—2. 16/12. 1911. Ref. v. WOLFF.)

ETZOLD.

## Analytische Chemie.

**E. C. Jul. Mohr**, *Die mechanische Bodenanalyse, wie sie zurzeit zu Buitenzorg ausgeführt wird.* Die Methode des Vfs. bezweckt eine möglichst genaue Analyse der Bodenkomponten ohne komplizierten Schlämmapp. Durch Sieben wird die Probe zunächst in das Bodenskelett (Steine) und Feinerde zerlegt ( $< 2$  mm). Nach näher angegebenen Schlämmverf. mittels Glaszylindern von bestimmter Höhe und Weite unter Berücksichtigung der Absetzdauer (siehe Original!) wird die Feinerde zerlegt in: sehr grober Sand (2—1 mm), grober Sand (1— $\frac{1}{2}$  mm), Mittelsand ( $\frac{1}{2}$  bis  $\frac{1}{4}$  [ $\frac{1}{5}$ ] mm), feiner Sand ( $\frac{1}{4}$  [ $\frac{1}{5}$ ] bis  $\frac{1}{10}$  mm), sehr feiner Sand ( $\frac{1}{10}$ — $\frac{1}{20}$  mm), Staubsand (50—20  $\mu$ ), sehr grober Staub (20—5  $\mu$ ), grober Staub (5—2  $\mu$ ), feiner Staub (2— $\frac{1}{2}$   $\mu$ ) und Schwebeton ( $< \frac{1}{2}$   $\mu$ ). Die erhaltenen Werte werden in ein näher erläutertes Schlämmdiagramm eingetragen. Die einzelnen Fraktionen werden der mineralogischen Analyse u. Mk. in Nitrobenzol unterworfen, worin Quarz rotgerändert, Zirkon und Turmalin blaugerändert erscheint. Zu berücksichtigen ist noch, daß das Schlämmwasser oft nicht unbedeutende Menge von Salzen u. organischer Substanz löst, welche durch Eindampfen bestimmt werden. (Bulletin du Dép. de l'Agric. aux Indes Néerlandaises 41. 1—33. Buitenzorg. [Juni 1910.] Geolog.-agronom. Lab. Sep. vom Vf.) GRIMME.

**E. C. Jul. Mohr**, *Ergebnisse mechanischer Bodenanalysen tropischer Böden.* (Vgl. das vorsteh. Ref.) Ausführliche Zusammenstellung mechanischer Analysen zahlreicher Böden aus Java. Die Klassifikation erfolgte unter Berücksichtigung der den Boden bildenden Muttergesteine und der Art der Verwitterung u. Bodenbildung. Betreffs Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Bulletin du Dép. de l'Agric. aux Indes Néerlandaises 47. 1—73. 1911. Buitenzorg. Geolog.-agronom. Lab. Sep. vom Vf.) GRIMME.

**H. E. Merwin**, *Methode zur Bestimmung der Dichte von Mineralien mittels Rohrbachscher Lösung mit Normalbrechungsindex.* Vf. empfiehlt zur Best. der D. von Mineralkörnchen eine Methode, die sich auf die Beziehung zwischen Brechungsindex u. D. bei Fl. gründet. Die zu prüfenden Mineralkörnchen werden in einer sogenannten schweren Lsg. zur Suspension gebracht, u. zwar innerhalb der kleinen Glaszelle eines Refraktometers, mit dem dann der Brechungsindex der Lsg. ermittelt wird. Als geeignete Fl., die für ein bestimmtes Dichteintervall eine möglichst große Differenz im Brechungsindex besitzen muß, empfiehlt Vf. die ROHRBACHSche Lsg. (Bariumquecksilberjodid), für welche bei 20° folgende Beziehung zwischen D. und Brechungsindex ( $n$ ) existiert:

D. = 3,449	3,396	3,246	3,180	3,046	2,980
$n = 1,7686$	1,7590	1,7312	1,7195	1,6944	1,6823
D. = 2,748	2,649	2,648	2,367	2,163	2,067
$n = 1,6391$	1,6207	1,6205	1,5685	1,5320	1,5148.

Trägt man die Werte auf Koordinatenpapier auf u. verbindet die benachbarten Punkte, so wird die Beziehung durch eine Kurve dargestellt. Sie läßt sich auch durch folgende empirische Formel ausdrücken, die für DD. zwischen 2,25 u. 3,40 gilt und einen maximalen Fehler von  $\pm 0,002$  besitzt:

$$D.^{20} = 5,39(n - 1,5467) + 2,25 = 5,39n - 6,0865.$$

Wenn die Temp. mehr als 3° von 20 abweicht, so ist für jede  $\pm 2^\circ$ -Abweichung eine Korrektur von  $\pm 0,001$  erforderlich. Für DD. zwischen 2,0 und 2,25 gilt die

Formel  $D. = 5,7n - 6,567$  und zwischen 3,4 und 3,5 gilt  $D. = 5,52n - 6,313$ . Wo es nur auf eine annäherungsweise Best. der  $D.$  ankommt, bringt man die Mineralkörnchen in ROHRBACHScher Lsg. zum Schweben u. bringt dann nur einen Tropfen dieser Lsg. mit einem Glasplättchen bedeckt in das Refraktometer und bestimmt von diesem zunächst  $n$ ; aus obiger Beziehung folgt dann  $D.$  der Fl. und damit auch der Mineralkörnchen. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 32. 425—28. Dez. 1911. CARNEGIE Institution of Washington.) ETZOLD.

H. E. Merwin, *Quarz und Flußspat als Normalsubstanzen für die Bestimmung der Dichte und des Brechungsindex*. Zur Prüfung der Genauigkeit u. der Justierung von Instrumenten, die zur Best. der  $D.$  u. des Brechungsindex dienen, sind leicht erhältliche Substanzen nötig, die bei der  $D.$  bis  $\pm 0,001$  und beim Brechungsindex bis  $\pm 0,0001$  genaue Werte ergeben. Als solche empfiehlt Vf. außer W. den Quarz und den Flußspat. Das zu benutzende Material muß farblos sein und u. Mk. auf Freiheit von Sprüngen u. Einschlüssen geprüft werden. Vf. hat von einer Anzahl Quarzen und Fluoriten verschiedener Herkunft nach genauen Methoden  $D.$  und Brechungsindex bestimmt und folgende Werte erhalten. Die  $D.$  von klarem, farblosem Quarz irgendwelchen Vorkommens beträgt  $2,6495 \pm 0,0010$  bei  $20^\circ$ , für  $10^\circ$  Temperaturerhöhung nimmt die  $D.$  zwischen  $10$  u.  $30^\circ$  um ca.  $0,001$  ab.  $D.^{20}$  von fast farblosem Flußspat ist  $3,180 \pm 0,001$ .

Der Brechungsindex von Quarz und Fluorit ergibt sich für die verschiedenen Farben des Spektrums aus folgender Tabelle:

	B	Li	C	D	Tl	E	F
Quarz . . . . .	—	1,5415	1,5419	1,544 25	1,5465	1,5472	1,5497
Fluorit (bei $20^\circ$ ) . . .	1,4320	1,4322	1,4325	1,433 85	1,4353	1,4355	1,4370.

Eine Verminderung des Brechungsindex um  $0,0001$  wird bei Quarz durch eine Temperaturerhöhung um  $17$ — $20^\circ$ , beim Flußspat durch eine solche von  $8$ — $10^\circ$  verursacht. Der Brechungsindex des Flußspates ist eine außerordentlich beständige Größe, sogar die farbigen Varietäten weichen von den farblosen kaum um mehr als  $\pm 0,0002$  ab. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 32. 429—32. Dezbr. 1911. CARNEGIE Institution of Washington.) ETZOLD.

T. Gifford Elliot, *Über die volumetrische Bestimmung des Schwefels in Eisen und Stahl*. Viele Proben von Eisen und Stahl geben beim Behandeln mit konzentrierter HCl nicht ihren gesamten S-Gehalt ab, wenn sie nur in einer nicht-oxidierenden Atmosphäre ausgeglüht wurden. Der Vf. wendet dazu Ferrocyankalium an.  $5$  g der Probe werden möglichst innig mit  $0,25$  g reinem, feingepulvertem, wasserfreiem Ferrocyankalium gemischt, in ein  $11$  cm-Filter bei graphitischem Eisen, in zwei Filter bei Stahl und Weißisen eingewickelt, in einen guten Porzellantiegel gebracht, bei  $750$  bis nicht über  $850^\circ$   $20$  Minuten lang (nicht zu lange!) in einer geschlossenen Muffel geglüht und außerhalb erkalten gelassen. Danach soll die Probe noch praktisch vollständig vom verkohlten Filtrierpapier bedeckt sein, da sonst die Resultate zu niedrig gefunden werden. Nach der Abkühlung wird der Tiegel in einen Glasmörser ausgeleert, die schwach zusammengebackenen Späne mit dem Pistill zerkleinert, in einem kleinen Häufchen auf steifes Papier gebracht, welches so zylindrisch zusammengerollt wird, daß es gut in den Hals des Entwicklungskolbens paßt, u. daß die Späne in den Kolben fallen, ohne auf dessen Hals und Wände aufzutreffen. Die weitere Behandlung erfolgt nach den Vorschlägen der Kommission der Deutschen Eisenhüttenleute (vgl. KINDER, Stahl u. Eisen 18. 249; C. 1908. I. 1325). — Der Sulfatgehalt des zum Einwickeln benutzten Papiere ist mittels einer Probe schwafelfreien Eisens besonders zu be-

stimmen und der S-Gehalt vom gefundenen Wert in Abzug zu bringen. Als bestes Absorptionsmittel fand der Vf. mit Essigsäure angesäuerte Cadmiumlsg., welche Ammoniumacetat enthält; 20 g Cd-Cl<sub>2</sub>-Lsg. in W. u. einigen Tropfen HCl werden mit NH<sub>3</sub> versetzt, bis sich der Nd. des Hydroxyds vollständig gel. hat, dann wird Essigsäure zugefügt, bis die Lsg. schwach sauer ist, dann 20 ccm im Überschuß und dann wird auf 2 l aufgefüllt. — Die Lsgg. von Jod und Thiosulfat werden in solcher Stärke hergestellt, daß 1 ccm 0,005% S in 5 g der Probe entspricht. (Chem. News 104. 298—300. 22/12. 1912. Sheffield.)

BLOCH.

K. K. Järvinen, *Zur Bestimmung der Schwefelsäure*. Es wurde versucht, die Art und auch die Größe der Okklusion bei der Fällung des Bariumsulfats zu bestimmen. Aus den eingehenden Unterss. geht folgendes hervor: Wenn man reine H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit BaCl<sub>2</sub> langsam fällt, wird reines BaSO<sub>4</sub> gewonnen u. die Resultate sind richtig. — In Ggw. von Metallen fallen diese als Sulfat mit, was zur Folge hat, daß die Resultate bis um viele Prozente zu niedrig werden. Noch schlechter werden die Resultate, wenn man diesen Nd. mit Säure reinigt, weil ein Teil der Sulfate sich löst. Richtiger ist es dann, das Waschwasser auch zu fällen, abzudampfen und das erhaltene BaSO<sub>4</sub> dem Nd. zuzufügen. Das Schmelzen des geglühten Nd. mit Alkalicarbonat u. nachheriges Füllen ist zu verwerfen, weil hierbei zu niedrige Resultate zu erwarten sind wegen der großen Menge Alkalisalze, welche in die Lsg. kommen. Man muß auf diese Weise Zahlen bekommen, welche mehrere Prozente zu niedrig sind. — Alle in der Lsg. befindlichen SS. fallen in verschiedener Menge als Ba-Salze mit u. erhöhen das Resultat. Hier ist die Reinigung des Nd. mit S. besser am Platze. — Kalt gefällt ist die Menge der Verunreinigungen viel größer. — Es scheint unmöglich, das BaSO<sub>4</sub> auf irgendeine Weise bei einmaligem Füllen ganz rein auszuscheiden. — Auch Strontiumsulfat reißt Verunreinigungen beim Füllen mit und scheint keinen Vorzug vor Bariumsulfat zu haben. — Calcium- und Bleisulfat sind bei genauen Analysen auch nicht geeignet als Bestimmungsform. — Man kann alle Metalle aus der Lsg. entfernen, zuletzt die Alkalien mit Kieselfluorwasserstoffsäure, u. so reine Schwefelsäure zum Füllen bekommen; diese Methode kann befriedigende Resultate geben, ist aber zu umständlich und zeitraubend. — Die besten Resultate erhält man, wenn man die Schwefelsäure zuerst mit Benzidinchlorhydrat und dann das in starker HCl gel. Benzidinsulfat mit BaCl<sub>2</sub> fällt. Der Fehler beträgt ca. 0,2%. Doch ist auch diese Methode nicht ganz einwandfrei, denn der Nd. enthält etwas BaCl<sub>2</sub>. Doch trifft hier eine Kompensation ein, denn es bleibt etwas BaSO<sub>4</sub> im Filtrat gel. Man könnte den Nd. durch Kochen mit SS. mehr reinigen u. die Reste im Filtrat durch Abdampfen gewinnen. Dies macht aber die Methode umständlicher und länger. (Annales academiae scientiarum Fennicae. Serie A. 2. Nr. 4. 22 Seiten. [28/6. 1910.] Chem. Lab. Wiborg. Finnland.)

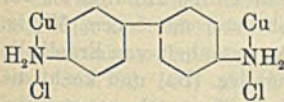
BLOCH.

K. K. Järvinen, *Zur Bestimmung der Schwefelsäure*. II. In Fortsetzung der im vorhergehenden Referat mitgeteilten Verss. wurden nun hauptsächlich die *titrimetrischen Methoden* durchforscht, und die zahlreich angestellten Experimente haben den Vf. zur Aufstellung des nachstehenden Analysenganges für die titrimetrische Best. von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei Anwesenheit von fast beliebigen Kationen und Anionen geführt. Man erreicht damit eine höchste Genauigkeit von 0,2%. Die Beschreibung bezieht sich auf die Best. von ca. 2,5 (= 2,5 ccm  $\frac{2}{1}$ -n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) Millimolen Schwefelsäure. Zugewogen dürfen sein fast beliebige Mengen K-, Na- und NH<sub>4</sub>-Ionen (Mg), 4 Äquivalente Ca-, Al-, Mn-, Zn-, Fe-Ionen und 1 Äquivalent Cu-Ionen; bis 8 Äquivalente Chlor-, 4 Äquivalente Nitrat- und Borat-, 2 Äquivalente

Phosphat-, 1 Äquivalent Oxalationen. Zugegen dürfen nicht sein Sr-, Pb-, Chrom- und Chromationen.

Die Lösung, welche ca. 2—3 Millimol Sulfat auf ca. 40—50 ccm enthält, wird, falls sie zu sauer ist, mit Alkali neutralisiert, so daß nur etwa 1 bis 3 Äquivalente = 2,5—7,5 ccm  $\frac{2}{1}$ -n. HCl freie S. vorhanden sind. 3 Äquivalente braucht man nur, wenn ca. 2 Äquivalente Phosphorsäure oder 1 Äquivalent Oxalsäure da sind. Wenn die Lsg. 1—4 Äquivalente Ferrisalz enthält, wird sie mit  $\frac{1}{2}$ —2 Äquivalenten Hydroxylamin kochend reduziert. Bei Abwesenheit dieser Salze wird die Lsg. unmittelbar zum Kochen erhitzt und mit ca. 40 ccm (= 1,5 Äquivalent) h. Benzidinchlorhydrat (= 0,2-n. + 0,1-n. HCl) langsam während 3—4 Min. gefällt (breite Bürette mit Schraubenquetschhahn). Nun wird die Fl. mit dem Nd. über freier Flamme zur Hälfte (ca. 40—50 ccm) eingeengt (Asbesteisendrahtnetz), abgekühlt (Wasserstrahl), nach einigen Minuten durch ein 9 cm-Filter filtriert und mit benzidinsulfathaltigem W. bis zehnmal gewaschen (Waschwasser: ca. 0,5—1 g frisch gefälltes und gewaschenes Benzidinsulfat wird mit 5—10 l W. unter zeitweiligem Schütteln einige Stunden in Berührung gehalten und filtriert). Der gewaschene Nd. wird mit reinem W. durch einen zweiten Trichter in den ursprünglichen Stehkolben gespült (Reste wenn nötig mit h. W.). Der Nd. mit dem W. wird zum Sd. erhitzt und mit  $\frac{0,2}{1}$ -n.  $\text{CO}_2$ -freier NaOH (aus Na bereitet) unter Anwendung von Phenolphthalein titriert. Vor dem Endpunkt erhitzt man nochmals zum Sd., so daß sich alles klar löst, worauf man zu erster schwacher aber bleibender Rotfärbung titriert u. dieses als endgültiges Resultat notiert. Nun kann man zur Kontrolle das gewaschene Filter in den Kolben werfen u. titrieren. Man darf höchstens 2 Tropfen  $\frac{0,2}{1}$ -n. Lauge verbrauchen, wenn es rein gewaschen war. Die Resultate fallen in der Regel nur ca. 0,1—0,2% zu hoch aus, wahrscheinlich weil der Nd. ca. 0,2—0,3% Benzidinchlorid und andere Benzidinsalze enthalten kann. Dementsprechend enthält das Filtrat rund 0,1—1,3% gelöstes Benzidinsulfat. Je weniger fremde Salze und SS. vorhanden sind, desto zuverlässigere Resultate erhält man. Man kann nach dieser Methode in 1 Stde. leicht zwei Analysen machen.

Gelegentlich der Prüfung der Methode bei Ggw. von Metallsalzen fand der Vf. ein *Benzidinderivat des Cuproammoniakchlorids*,  $\text{CuNH}_2\text{Cl}$  (bezw. *Kupferammoniak-sulfats*) auf, welchem vielleicht nebensteh. Formel zukommt; es entsteht, wenn man Benzidin und Cuprochlorid oder Cuprichlorid und Hydroxylamin zusammen kocht. Der Nd. gibt, in W. gelöst, weder Benzidin- noch Kupferreaktion. Erst bei der Zerstörung mit  $\text{HNO}_3$  können beide Rkk. beobachtet



werden. Die Verb. ist l. in W., wl. in A., sehr unbeständig und schwärzt sich schon beim Trocknen unter B. von Kupferoxyd. (Annales academiae scientiarum Fennicae. Serie A. 2. Nr. 16. 31 SS. Sep. vom Vf. 1/5. 1911. Chem. u. Samenkontrollanstalt Wiborg. Finnland.)

. BLOCH.

**Arthur Geserick**, *Vorschlag zur Verhinderung des Springens der Aufschließkolben*. Um ein Springen der Aufschließkolben beim Aufschließen nach KJELDAHL zu verhindern, erwärmt Vf. den Kolben von oben aus, so daß sich die Wärme allmählich in der Aufschleißmasse von oben nach unten zu fortpflanzt. Bei dieser Art des Erwärmens wird von vornherein mit voller Flamme gearbeitet, welche man gegen die in ihrer Dicke gleichmäßige Kolbenwandung von unten aus richtet. Sobald die M. dünnfl. geworden ist, schiebt man den Kolben in die Flamme weiter hinein. (Wechschr. f. Brauerei 28. 547—48. 11/11. 1911.)

KEMPE.

**Arthur Geserick**, *Eine Methode zur Einstellung der Titriernatronlauge auf Stickstoff vermittelt Salmiak*. Zur Einstellung benutzt Vf. Salmiak, der über  $\text{H}_2\text{SO}_4$

getrocknet ist. Ca. 1 g desselben wird in üblicher Weise mit NaOH destilliert, das Destillat in Titrierschwefelsäure aufgefangen, die nichtverbrauchte S. mit Titrieratronlauge zurücktitriert und ebenso eine der ursprünglich in die Vorlage gegebenen  $H_2SO_4$  gleiche Menge mit derselben Natronlauge titriert. Man erhält durch Substration der zuerst gefundenen cem NaOH von den zuletzt gefundenen eine dem überdestillierten  $NH_3$  entsprechende Anzahl cem der Natronlauge. Das Verf. gibt gute Werte, welche mit den durch Einstellung durch Fällen der  $H_2SO_4$  mit  $BaCl_2$  gefundenen Werte übereinstimmen. (Wechschr. f. Brauerei 28. 557—58. 18/11. 1911.)

KEMPE.

Philipp E. Browning und Philipp L. Blumenthal, *Die Erkennung einiger Elemente mit unlöslichen Sulfaten: Barium, Strontium (Calcium) und Blei.* Die Vf. wollten 1. die Wirksamkeit einer direkten Fällung der Erdalkalisulfate nach Entfernung von einwertigem Hg, Ag und eines Teiles des Pb durch HCl prüfen, und 2. die Wrkg. des Glühens mit Kohle auf diese Sulfate studieren. Es wurden Lsgg. hergestellt, die in jedem cem 1 mg des betreffenden Elementes enthielten. — In einem Volumen von 10 cem geben 1 mg Sr, 0,5 mg Pb und 0,1 mg Ba deutliche Ndd., wenn man einige Tropfen verd.  $H_2SO_4$  zusetzt und wenige Minuten stehen läßt; 10 mg Ca geben beim Stehen über Nacht einen Nd. — Bariumsulfat kann in kleinen Mengen in Ggw. von Bleisalzen gefällt werden, wenn man einen genügenden Überschuß von Ammoniumacetat zusetzt und Ammoniumsulfat als Fällungsmittel benutzt.

Als Ergebnis der Unterss. wird das folgende Verf. vorgeschlagen: Ungefähr 10 cem einer Lsg., die einwertiges Hg, Ag, Pb, Ba, Sr und Ca neben anderen Elementen enthalten kann, behandelt man mit HCl in geringem Überschuß, filtriert die gefällten Chloride ab, versetzt das Filtrat mit 5 g Ammoniumacetat und einer 10%ig. Lsg. von Ammoniumsulfat bis zur vollständigen Fällung, filtriert nach schwachem Erwärmen die Erdalkalisulfate ab, wäscht mit einer gesättigten Ammoniumacetatlsg., bis das Waschwasser keine  $H_2S$ -Rk. auf Blei mehr liefert, versetzt die gefällten Sulfate auf dem Filter mit einer geringen Menge reiner Zuckerkohle, rollt das Papier auf und bringt es entweder in einen Porzellantiegel mit Deckel oder in ein geschlossenes Glasrohr, worauf man einige Minuten bis zur vollen Rotglut erhitzt. Die geschmolzene M. behandelt man mit 5 cem 50%ig. Essigsäure und erwärmt ( $H_2S$ -Geruch zeigt bereits die Anwesenheit von Erdalkali), behandelt das Filtrat mit einigen Tropfen Kaliumchromatlg. (Ba) und kocht die Filtrate mit  $Na_2CO_3$ ; ist der Carbonatniederschlag sehr klein, so kann man ihn spektroskopisch auf Sr und Ca prüfen; bei größeren Mengen löst man ihn nach sorgfältigem Waschen in  $HNO_3$  und trennt Sr und Ca durch Entwässerung mit Amylalkohol. — Filtrat und Waschwässer der Sulfatfällung werden nach dem gewöhnlichen Gang der Analyse behandelt.

Die vorgeschlagene Prüfung auf Ba und Sr ist wenigstens bis auf 1 mg jedes der Elemente wirksam. Sie kann mit Vorteil der Gruppenfällung durch  $H_2S$  im gewöhnlichen Gang der Analyse vorausgehen. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 32. 246—50. Okt.; Ztschr. f. anorg. Ch. 73. 385—88. 12/1. 1912. [11/10. 1911.] Kent Chem. Lab. YALE Univ. New Haven, U. S. A.)

BLOCH.

V. Hassreidter, *Schnellmethode für Zinkbestimmung.* Die Vorschrift von VOIGT (S. 285), das mit SS. aufgeschlossene Material ohne Filtration in einen Meßkolben überzuspülen und darin mit  $NH_3$  im Überschusse zu versetzen zum gleichzeitigen Fällen von  $SiO_2$ , Fe,  $Al_2O_3$  und Pb, ist bei allen Analysen von gerösteten  $SiO_2$ -haltigen Blenden, Kieselgalmeien und zinkischen Schlacken verwerflich, da gallert-



artige  $\text{SiO}_2$  bei Ggw. von Zn und  $\text{NH}_3$  kieselsaures Zn zurückbildet. (Ztschr. f. angew. Ch. **24**. 2471. 29/12. [20/11.] 1911. Trooz.) RÜHLE.

**W. B. Cowie**, *Volumetrische Bestimmung von Quecksilber in Quecksilberpräparaten*. 10 g der betreffenden Substanz werden mit 200 ccm  $\frac{1}{2}$ -n. alkoh. KOH event. unter Zusatz von Formaldehyd am Rückflußkühler so lange erhitzt, bis alles Hg gefällt ist. Die Seifenlsg. wird dekantiert, der Rückstand mit W. gewaschen und durch Asbest filtriert. Filter und Nd. werden in den Kolben zurückgegeben, in 5 ccm  $\text{HNO}_3$  (D. 1,43) gel. und mit W. auf 100 ccm aufgefüllt. 20 ccm der Lsg. werden mit KSCN bis zur Rotfärbung titriert (Indicator: Eisenalaun). Der Farbenumschlag ist am schärfsten bei Anwesenheit von  $\text{NH}_3$  oder  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Die Rhodanlsg. ist so einzustellen, daß 1 ccm = 0,1 g Hg entspricht. (Pharmaceutical Journ. [4] **33**. 885—86. 30/12. 1911.) GRIMME.

**E. C. Kendall**, *Die Bestimmung von Kupfer. — Eine Modifikation der Jodidmethode*. Liegt das Kupfer als Metall vor, so werden 200—300 mg in 5—10 ccm 50%ig.  $\text{HNO}_3$  gelöst. Kupferoxyd wird zunächst mittels eines Goochtiegels über Asbest filtriert und dann in 10—15 ccm 30%ig.  $\text{HNO}_3$  gelöst. Kupfersulfid wird auch erst mittels eines Goochtiegels filtriert und dann in 10 ccm 50%ig.  $\text{HNO}_3$  gelöst. Liegt die zu bestimmende Cu-Verb. als Salz in W. gelöst vor, so nimmt man eine Menge zur Unters. die 100—300 mg Cu entspricht. Die Lsg. betrage 50—60 ccm und habe keine größere Konzentration als 4—5 ccm konz.  $\text{HNO}_3$  entspricht. Die Temp. soll nicht oberhalb  $25^\circ$  liegen. 5 ccm einer Natriumhypochloritlsg. werden der Salzlsg. hinzugefügt und durch Schütteln gut vermischt. Durch Farbenumschlag von blau in grün wird die Anwesenheit von genügend Hypochlorit angezeigt. Die Hypochloritlsg. ist so eingestellt, daß 5 ccm 30 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Natriumthiosulfat entsprechen. Ist zu viel Hypochlorit zugefügt, so tritt freies Chlor auf. Nach 2 Minuten langem Stehen gibt man 10 ccm einer 5%ig. Phenollsg. schnell zu. Das gebildete Chlor wird durch Hineinblasen entfernt und die Wände des Kolbens mit wenig W. abgespült. Dann gibt man soviel einer 20%ig. NaOH-Lsg. hinzu, bis ein Nd. gebildet wird, der durch 50%ig. Essigsäure leicht in Lsg. gebracht wird. 10 ccm einer Jodkaliumlsg., die 3 g KJ auf 10 ccm W. enthält, werden hinzugefügt und mit  $\frac{1}{10}$ -n. Natriumthiosulfat zurücktitriert. Der Fehler der Unters. liegt zwischen  $+0,15$  u.  $-0,10\%$ . Eine Untersuchungsreihe von 30 Analysen bestätigt die genügende Genauigkeit der Methode. (Journ. Americ. Chem. Soc. **33**. 1947—52. Dezember. [21/10.] 1911. Path. Department of St. Lukes Hospital. New York. F. C. WOOD.) STEINHORST.

**C. Stiepel**, *Über die Ermittlung der Jodzahl in Fetten und Ölen mittels der Bromthermalprobe*. Vf. kommt zu dem Schluß, daß die Bromthermalprobe in Verbindung mit den aus der Bromthermalzahl berechenbaren Jodzahlen namentlich in der chemisch-technischen Analyse der Fette und Öle von Wert ist, da hierbei in kurzer Zeit die Jodzahl mit genügender Genauigkeit ermittelt wird. Vf. beschreibt dann einen zweckmäßigen Jodzahltestapp. und die geeignete Arbeitsmethode mit demselben. (Seifensieder-Ztg. **38**. 1393—94. 20/12. 1911.) ALEFELD.

**W. Klapproth**, *Über Milchsäureanalyse*. Vf. erkennt die grundlegende Bedeutung der Arbeiten BESSONS für die Milchsäureanalyse durchaus an, hält aber seine dem Verf. von BESSON (Chem.-Ztg. **35**. 1209; C. 1911. II. 1885) gegenüber vorgebrachten Bedenken aufrecht. Das vom Vf. selbst veröffentlichte Verf. (l. c.), das nicht neu ist, sondern nur weiteren Kreisen zugänglich gemacht werden sollte, soll in erster Linie für Schiedsanalysen dienen. (Chem.-Ztg. **35**. 1409. 21/12. 1911.) RÜHLE.

**Gustav Schneider**, *Beitrag zur Ermittlung des Wassergehaltes im Stärkezucker*. Die genauesten Werte für den Gehalt an W. im Stärkezucker erhält man mit Hilfe des Pyknometers, indem man aus der D. einer Lsg. von Stärkezucker deren Prozentgehalt berechnet. Doch ist die Methode für die Praxis zu umständlich und zeitraubend. Befriedigende Werte erhält man bei Anwendung der BALLINGSchen Spindel, wenn man zu der für die Feuchtigkeit gefundenen Prozentzahl noch ca.  $\frac{1}{2}$  zuaddiert beim Arbeiten in 25%ig. Lsg. Da beim Gebrauch einer 50%ig. Zuckerlsg. die Fehlerquellen geringer sind, ist für diesen Zweck eine BALLINGSche Spindel konstruiert, die von der Glasbläserei des Inst. f. Gärungsgewerbe in Berlin zu beziehen ist. (Ztschr. f. Spiritusindustrie 34. 606. 14/12. 1911. Lab. d. Vereins d. Stärke-Interessenten in Deutschland.) KEMPE.

**André Kling**, *Untersuchung von verdorbener Milch*. Unter Bezugnahme auf die Arbeit von LÉON RONNET (S. 287) macht Vf. darauf aufmerksam, daß er schon im Jahre 1909 dieselbe Methode empfohlen hat (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 1050; C. 1909. I. 2021) u. kritisiert die von RONNET empfohlenen Modifikationen. (Ann. des Falsifications 4. 636—38. Dezember 1911. Paris. Städt. Unters.-Amt.) GRIMME.

**Alexander E. Outerbridge jr.**, *Eine praktische Anwendung der Fluorescenz bei der Prüfung von Ölen für Industriezwecke*. Während Pflanzenöle bei Belichtung mit einer Quecksilber-Quarzlampe keine Fluorescenz zeigen, leuchten „Mineral“öle und Harzöle dabei auf. Die Intensität des Fluorescenz hängt vom Raffinierungsgrade des Öles ab. Die Fluorescenzfarbe der Mineralöle ist grün, die der Harzöle blau. (Journ. Franklin Inst. 172. 591—97. Dezember 1911. Philadelphia. FRANKLIN Inst.) MEYER.

**Lucien Vallery**, *Untersuchung über die Koagulierung des Eiweißes durch die Hitze. Folgerungen hinsichtlich der Bestimmung des Harneiweißes im besonderen*. Die Koagulierung des Harneiweißes durch die Hitze in Ggw. der SS. (Essigsäure, Trichloressigsäure) u. Elektrolyte ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), welche man gewöhnlich zusetzt, ist keine vollständige. Dagegen scheint das TANRETSche Reagens das Eiweiß vollständig zu fällen u. mit demselben, wie es auch bei dem ESBACHSchen Reagens der Fall ist, nur einfache Adsorptionsverbindungen zu bilden, welche durch Waschen mit sd. W. u. sd. A. wieder völlig zerlegt werden. Auf diese Weise läßt sich das Eiweiß im Harn genau bestimmen. — Die Menge des durch Hitze allein koagulierten Eiweißes scheint aus einem Gleichgewicht zwischen Koagulierung und Wiederauflösung hervorzugehen. Bei der Fällung des Eiweißes durch das TANRETSche Reagens, welche übrigens keine augenblickliche ist, ist die Menge des gefällten Eiweißes eine Funktion der Menge des in Lsg. gebliebenen Mercurisalzses. Die Kurve, welche diese Funktion zum Ausdruck bringt, ist derjenigen völlig analog, welche man beim Studium der Fällung eines Kolloids durch einen Elektrolyten konstruieren kann. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 1243—44. [11/12.\*] 1911.) DÜSTERBEHN.

**Leopold Singer**, *Über Neuerungen auf dem Gebiete der Mineralölanalyse und Mineralölindustrie in den Jahren 1908, 1909 und 1910*. (Österr. Chem.-Ztg. [2] 14. 279—84. 15/11. und 293—99. 1/12. 1911.) ROTH-Cöthen.

**Heinrich Loebell**, *Zur Untersuchung von Asphalten*. Der Vf. bespricht die sehr wechselnde Zus. der Asphalte, die Eigenschaften des Bitumens und die Zus. der Mineralbestandteile und gibt eine Übersicht über die bekannten Prüfungsmethoden. (Chem.-Ztg. 36. 4—5. 2/1. 22—23. 6/1.) JUNG.

**Th. Hahn**, *Zur Bestimmung des Naphthalins im Waschöl und des Wassergehaltes im Teer*. Der früher (Journ. f. Gasbeleuchtung 52. 208. 628; C. 1909. I. 1274; II. 661) beschriebene App. zur Kontrolle des Naphthalinwäschers hat einige weitere Verbesserungen erfahren. Es wird eine damit vorgenommene Naphthalinbest. des Waschöles und eine Best. des Wassergehaltes im Teer in Einzelheiten beschrieben. (Journ. f. Gasbeleuchtung 54. 1249—50. 23/12. 1911. Köttschenbroda.)  
LEIMBACH.

## Technische Chemie.

**Max Hasenclever**, *Ansichten über den gegenwärtigen Stand und die Aussichten der anorganischen chemischen Industrie in technischer und ökonomischer Hinsicht*. HURTER Memorial Lecture, worin der Redner einen Überblick über den gegenwärtigen Stand der Herst. der wichtigsten anorganischen Prodd. und ihres Handels gibt. (Journ. Soc. Chem. Ind. 30. 1291—94. 30/11. [25/10.\*] 1911. Liverpool.) BLOCH.

**H. Will**, *Die Sterilisierung von Wasser zur Reinigung in der Brauerei*. In dem bei der 35. ordentlichen Mitgliederversammlung der Wissenschaftlichen Station für Brauerei in München gehaltenen Vortrage bespricht Vf. hauptsächlich die Sterilisation von W. durch ultraviolettes Licht und mit Ozon, welche beiden Verff. sich hauptsächlich für den Brauereibetrieb eignen. Er führt günstige Erfahrungen an, die mit dem Ozonverf. gemacht wurden. Zur direkten Desinfektion von Leitungen ist trockenes Ozon aber nicht geeignet, da es trockene Bakterien und Hefe nicht schädigt. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 34. 617—22. 2/12. 629—34. 9/12. 1911. München. Wissenschaftliche Stat. für Brauerei.)  
KEMPE.

**A. Kolb**, *Über die Reinigung und Enthärtung des Wassers durch Permutit*. (Vgl. Chem. Ztschr. 9. 133; C. 1910. II. 693.) Nach eingehender Besprechung der Wrkg. des Permutits und der hierüber vorliegenden Literatur geht Vf. näher auf in Gemeinschaft mit Zeh ausgeführte Verss. ein, deren Endergebnis ist, daß die Wasserreinigung mittels Permutit empfehlenswert ist. Das zu filtrierende W. muß aber mechanisch rein, eisen- u. ölfrei sein und neutral, bezw. ganz schwach alkal. reagieren. Wie die Enthärtung, läßt sich auch die Entmanganung und Enteisung durchführen. Die Regenerationsfähigkeit des Permutits ist eine gute. Die Anreicherung des permutierten W. an Soda oder anderen Na-Salzen ist bei Kesselspeisewasser nach den Unterss. von CRIBB und ARNAUD (The Analyst 30. 225; C. 1905. II. 704) nicht bedenklich. (Chem.-Ztg. 35. 1393—95. 16/12. 1410—11. 21/12. 1419—20. 23/12. 1911. Darmstadt.)  
RÜHLE.

**Gilbert J. Fowler**, *Die Trennung fester Stoffe von Flüssigkeiten mit besonderer Berücksichtigung der Abwasserreinigung*. Die verschiedenen Verff. (Reinigung auf mechanischem Wege, durch Klärung, Absitzenlassen, durch Fällung mittels Zusatzes von Chemikalien, auf biologischem Wege) werden eingehend kritisch an Hand von Abbildungen besprochen. (Journ. Soc. Chem. Ind. 30. 1343—48. 15/12. [3/11.\*] 1911.)  
RÜHLE.

**J. B. Cohen und Arthur G. Ruston**, *Eigenschaften und Zusammensetzung von Ruß*. Ruß besteht in der Hauptsache aus Kohlenstoff, Teer und Mineralbestandteilen neben wenig Schwefel u. N-Verbb. u. besitzt häufig sauren Charakter. Die Zus. wechselt sehr je nach dem Ursprung des Rußes. Vff. besprechen an Hand einiger Analysen die für die B. von Ruß in Frage kommenden Verhältnisse, den Wert des Rußes als Düngemittel, sein V. im Regen u. in der Luft u. die Beeinträchtigung

des Pflanzenwachstums durch mit Ruß beladene Luft. (Journ. Soc. Chem. Ind. 30. 1360—64. 15/12. [13/11.\*] 1911.) RÜHLE.

**W. Venator**, *Über die Verwendung von Ferrolegierungen im Eisenhüttenwesen.* Geschichtliche Angaben über Zus., Darst. und Verwendung von Sonderstählen. (Chem.-Ztg. 35. 1427—28. 26/12. 1911.) HÖHN.

**Karl Maurer**, *Über den Einfluß von sulfatreichen Brauwässern auf die Qualität und Farbe des Bieres* ergaben praktische Brauverss., daß  $\text{SO}_2$ -reiches W. durchaus nicht für Brauzwecke unbrauchbar zu sein braucht, sondern dafür recht gut, besonders für helle Biere, geeignet sein kann. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 34. 589. 18/11. 1911.) KEMPE.

**Otto Pankrath**, *Über die Bildung des vergärbaren Extraktes bei den Dekoktionsverfahren.* Nach früheren Unterss. des Vfs. (vgl. Wchschr. f. Brauerei 28. 461; C. 1911. II. 1841) hätte man erwarten sollen, daß bei dem Dreimaischverf., bei dem man möglichst dicke Maischen verwendet, Würzen entstünden, welche sich durch hohen Gehalt an unvergärbarem Extrakt auszeichnen. Das ist nun aber nicht der Fall. Eine nähere Unters. eines Dreimaischsudes mit dunklem Malz ergab, daß die beiden ersten Kochmaischen sich wohl durch niedrigen Endvergärungsgrad auszeichnen. Im weiteren Verlaufe des Maischverf. entsteht dann aber durch Mischung und gegenseitige Beeinflussung der Bottich- und Pfannenwürzen eine Würze mit höherem Vergärungsgrad. Ein Zweimaischsud mit hellem Malz ergab ähnliche Verhältnisse. (Wchschr. f. Brauerei 28. 601—4. 16/12. 1911. Frankfurt a. M. Brauerei HENNINGER.) KEMPE.

**H. Keil und E. Weber**, *Weitere Erfahrungen über die Malze aus Gersten diesjähriger Ernte.* Die Analysen zeigen, daß der Extraktgehalt der Malze von 1911 höher als der von 1910 ist. Andererseits bleiben erstere in den höchsten Extraktausbeuten gegen letztere zurück. Der Eiweißgehalt der Malze von 1911 ist teilweise außerordentlich niedrig. Wachstum und Verzuckerung zeigten eine Besserung gegen frühere Proben der Malze von 1911. (Wchschr. f. Brauerei 28. 549—50. 18/11. 1911. Berlin. Analyt. Lab. der Versuchs- u. Lehranstalt f. Brauerei.) KEMPE.

**E. Weber**, *Die in der Kampagne 1910/11 untersuchten Malze.* Die Arbeit enthält eine Übersicht über die Ergebnisse der Analyse von 4069 Gersten- und 46 Weizenmalzen. Der Wassergehalt der Malze aus Gersten der Ernte 1910 schwankte zwischen 1,23 und 11,71%, der Extraktgehalt im Schrot zwischen 65,4 und 81,1%, im Mehl zwischen 69,2 und 81,8%, auf Trockensubstanz berechnet. Bei den Weizenmalzen lag der Wassergehalt zwischen 3,2 und 9,74%, die Extraktausbeuten, auf Trockensubstanz berechnet, zwischen 81,6 und 86,4%. (Wchschr. f. Brauerei 28. 591—92. 9/12. 1911. Berlin. Analyt. Lab. der Versuchs- u. Lehranstalt f. Brauerei.) KEMPE.

**Hans Schnegg**, *Vergleichende Studien über die Erstlingsmalze der Jahre 1910 und 1911* zeigen, daß bei letzteren der Gehalt an W. niedriger, die Ausbeute höher, die Verzuckerung wesentlich schlechter als im Vorjahre ist. Die heurigen Malze sind schlechter gel. und hatten mehr unter Schimmelbefall zu leiden als die vorjährigen. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 34. 634—38. 9/12. 647—49. 16/12. 1911. Brauereitechn. Vers.-Stat. Weihenstephan.) KEMPE.

**Georg Fries**, *Über das Nachtrocknen von Malz.* Praktische Verss. des Vfs. mit einem Malznachtrocknungsapp. der Maschinenfabrik JOHN LOCKWOOD, Mee-

rane i. Sa., ergaben, daß man zwischen 90—95° dem Malze einen genügend hohen Prozentsatz von W. entziehen kann, ohne das Malz irgendwie zu schädigen. Das Verf. ist bei einem Gehalt an W. über 4,5% rentabel. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 34. 641—47. 16/12. 657—58. 23/12. 1911. München. Vortrag bei d. 35. ordentlichen Mitgliederversammlung d. Wissenschaftl. Stat. f. Brauerei.)

KEMPE.

I. Piotrowski und S. Pierożek-Próżyński, *Die Praxis der Malzbereitung aus Hirse*. In Rußland und besonders in Sibirien, wo der Anbau der Hirse sehr verbreitet ist, wird diese Getreideart seit langem als Maisch- und als Malzmaterial verwendet. Die Angaben der Vff. stammen aus dem Betriebe einer sibirischen Brennerei und umfassen die Ergebnisse praktischer Unterss. über die Malzführung der Hirse. Charakteristisch für die Hirse ist ihre schwache Aufnahmefähigkeit für W., weshalb der Quellvorgang langsam verläuft. Ein Überweichen ist nicht zu befürchten. Der Wasserbedarf bei der Mälzung ist weit bedeutender als bei anderen Kornarten. Das diastatische Vermögen des Hirsemalzes ist niedriger als das des Gerste- und Roggenmalzes. Trotzdem gilt das Hirsemalz als eines der besten Malzmaterialien, weil es einen besonders günstigen Einfluß auf den Verlauf der Gärung ausübt, indem es die Vergärung der Maischen herabmindert und den Gärungsvorgang gleichmäßig u. ruhig verlaufen läßt. (Ztschr. f. Spiritusindustrie 34. 618—19. 21/12. 1911. Warschau. Vers.-Stat. f. das Brennereiwesen des Vereins der Brennereitechniker.)

KEMPE.

John Morris Weiss, *Die antiseptische Wirkung von Kreosotöl und anderen Ölen, die zum Konservieren von Holz dienen*. Die Verss., die eine Fortsetzung und Erweiterung der früheren Verss. des Vfs. (Journ. Soc. Chem. Ind. 30. 190; C. 1911. I. 1603) sind, wurden angestellt 1. mit künstlich hergestellten Ölen (Kreosotöl mit verschiedenen Zusätzen), 2. mit reinen Stoffen, die in diesen Ölen vorkamen (Phenol, Kresol, Naphthalin, Anthracen, Chinolin, Paraffin), 3. mit Kreosotölen des Handels. Es ergab sich, daß die neutralen Kreosotöle starke Antiseptica sind, und zwar ist die mittlere Fraktion (235—270°) dieser Öle am wirksamsten. Die hochsiedenden Basen des Kohlenteers sind starke Antiseptica, ebenso die Kohlenteersäuren, deren Wirksamkeit mit ihrem Kp. steigt. Die festen KW-stoffe haben nur geringen antiseptischen Wert. Der Zusatz filtrierten Teers zu Kreosot vermindert dessen antiseptische Wrkg. nicht wesentlich. Paraffin hat keine antiseptische Wrkg. Wassergasteerdestillate sind gegenüber neutralen Kohlenteerölen von geringerem Wert. Kohlenteerkreosot ist hinsichtlich seiner antiseptischen Wirksamkeit den Wassergasteerdestillaten u. Petroleumrückständen weitaus überlegen. (Journ. Soc. Chem. Ind. 30. 1348—53. 15/12. [20/10.\*] 1911.)

RÜHLE.

Pfndel, *Verfahren zur direkten Gewinnung des Ammoniaks aus den Gasen der trockenen Destillation durch Schwefelsäure*. Verfahren der Zeche Mont Cenis. Vf. ergänzt die Mitteilungen FÜRTHS (Journ. f. Gasbeleuchtung 54. 1030; C. 1911. II. 1973) durch Beschreibung des direkten Ammoniakgewinnungsverfahrens der Zeche Mont Cenis in Sodingen bei Herne i. W. Die Temperaturverhältnisse stellen sich dabei so, daß das Gas mit etwa 30° den Teerscheider verläßt, durch die vom Abtreibeapp. zugeführten Ammoniakdämpfe in seiner Temp. um 8—12° erhöht wird und um ebensoviel im geschlossenen Säurebad selbst, so daß es nach der Entfernung des NH<sub>3</sub> eine Temp. von ca. 50° besitzt. (Journ. f. Gasbeleuchtung 54. 1272—73. 30/12. 1911. Charlottenburg.)

LEIMBACH.

K. B. Direktion der Pulverfabrik, *Explosion des Inhaltes einer Nitrierzentrifuge in der K. B. Pulverfabrik bei Ingolstadt*. Eine am 1/7. 1911 explosions-

artig erfolgte Zers. fertig nitrierter u. ausgeschleuderter Schießwolle beim Herausnehmen aus der Nitrierzentrifuge wird darauf zurückgeführt, daß die nitrierte Wolle zu stark, d. h. zu trocken ausgeschleudert wurde; es ist bekannt, daß die Zentrifugenbrände je nach dem Schleudergrad mehr oder minder heftig verlaufen. (Chem.-Ztg. 35. 1440. 28/12. [15/12.] 1911. Pulverfabrik b. Ingolstadt. Stat. Reichertshofen.) RÜHLE.

Daniel Berthelot und Henry Gaudechon, *Über die Beständigkeit der verschiedenen Arten von rauchlosem Pulver gegenüber den ultravioletten Strahlen.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 383; C. 1911. II. 1016.) Vff. haben rauchlose Pulver der beiden Haupttypen, nämlich B-Pulver verschiedener Dicke und verschiedenen Alters mit Äthyl- oder Amylalkoholbasis und Pulver mit verschiedenem Nitroglyceringehalt, bei 28, 40 u. 70° in einer N- oder CO<sub>2</sub>-Atmosphäre der Einw. der ultravioletten Strahlen ausgesetzt, wobei sie folgendes beobachteten. Alle diese Explosivstoffe werden durch die ultravioletten Strahlen (nicht durch die Temperaturerhöhung) rasch in der gleichen Weise zers., wie es langsam unter dem Einfluß der Wärme, Feuchtigkeit u. Luft der Fall ist. Es entwickeln sich dieselben Gase (CO<sub>2</sub>, CO, N, N<sub>2</sub>O, NO) in analogen Mengenverhältnissen. Die nitroglycerinhaltigen Pulver lassen hierbei Tröpfchen von Nitroglycerin austreten. Die B-Pulver (Nitrocellulose ohne Nitroglycerin) sind den ultravioletten Strahlen gegenüber widerstandsfähiger, als die nitroglycerinhaltigen Pulver, u. entwickeln kein NO. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 1220—23. [11/12.\*] 1911.) DÜSTERBEHN.

## Patente.

Kl. 6a. Nr. 243139 vom 14/4. 1911. [1/2. 1912].

Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei, Berlin, *Verfahren zur Haltbarmachung frischer Hefe, insbesondere Bierhefe.* Der (in W. aufgeschwemmten) Hefe wird ein Alkali in solcher Menge zugesetzt, daß die Hefe auch nach eventuellem Abpressen eine deutliche alkal. Rk. zeigt. Das Alkali wirkt verzögernd auf den Eiweißabbau in der Hefe und bindet die in der Hefe auftretenden SS.

Kl. 8m. Nr. 242987 vom 10/3. 1911. [30/1. 1912].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Erhöhung der Echtheitseigenschaften von Färbungen, die mit direktziehenden Farbstoffen, Schwefelfarbstoffen oder Küpenfarbstoffen hergestellt sind.* Die Echtheitseigenschaften der genannten Farbstoffklassen werden nicht nur durch Auffärben auf der nickelgebeizten Faser verbessert, sondern auch dann, wenn man auf der gefärbten Faser erst nachträglich Nickeloxydulverbb. niederschlägt.

Kl. 8n. Nr. 243068 vom 2/3. 1909. [30/1. 1912].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Herstellung von Fäden mit Metallglanz.* Es wurde gefunden, daß man solche Fäden, bei denen das Metall mit dem Faden sehr fest verbunden ist, dadurch erhalten kann, daß man das Material, wie Baumwoll-, Leinen- oder Wollfäden, auch Seide-, Gummi-, Metallfäden usw., mit einer Lsg. von Celluloseacetaten in Mischung mit Metallbronzen oder -pulvern, mit oder ohne Zusatz von geeigneten Pigmentträgern u. dgl., behandelt und den Faden dann in bekannter Weise fertig macht, ihn z. B. poliert, preßt, riffelt usw.

Kl. 10 a. Nr. 243141 vom 24/1. 1911. [3/2. 1912].

Heinrich Koppers, Essen, Ruhr, *Verfahren zur Herstellung von als Zünder bei der Zinkdestillation dienendem Koks*. Die Umwandlung der normal nicht verkohbaren bituminösen Kohle in feinkörnigen Koks wird dadurch im Großbetriebe ermöglicht, daß die Kohle in einer Drehofenanlage einer beschränkten Vergasung unterworfen wird, die zur Erzeugung brennbarer Gase führt und einen Rückstand von feinkörnigem Koks hinterläßt.

Kl. 12 k. Nr. 242989 vom 10/11. 1910. [30/1. 1912].

Carl Schick und Aktiengesellschaft für Stickstoffdünger, Knapsack, Bez. Köln, *Verfahren zur Herstellung von Stickstoffverbindungen aus Carbiden und Stickstoff*, dadurch gekennzeichnet, daß man dem aus dem Carbidofen feuerverflüssigt auslaufenden Carbid allmählich bestimmte Mengen Halogensalze zusetzt, die Reaktionsmasse erstarren und auf dieselbe noch in rotglühendem Zustande nach eventueller Zerkleinerung Stickstoff einwirken läßt.

Kl. 12 m. Nr. 243074 vom 3/6. 1911. [31/1. 1912].

Hans Kühne, Langelsheim a. H., *Verfahren zur Herstellung von Chloriden der alkalischen Erden*, dadurch gekennzeichnet, daß man die Sulfate der alkal. Erden mit Magnesiumchlorid schm., die Schmelze plötzlich abkühlt und dem gepulverten Reaktionsprod. mit W. die Chloride entzieht. Da der Prozeß reversibel ist, würde beim langsamen Erkalten der Schmelze eine Rückumsetzung stattfinden. Es gelingt auf diesem Wege z. B. die Umsetzung von Bariumsulfat und Strontiumsulfat zu 85—90% in einer Operation.

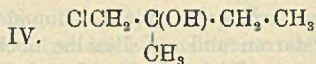
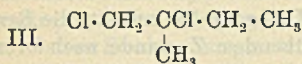
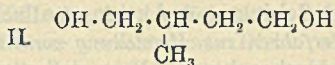
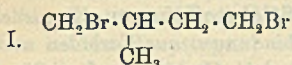
Kl. 12 o. Nr. 243075 vom 3/8. 1910. [31/1. 1912].

Carl Harries, Kiel, *Verfahren zur Darstellung von Isopren* aus Dihalogeniden oder Halogenhydrinen des Isopentans der allgemeinen Formel  $C_5H_{10}Hg_2$ , bezw.  $C_5H_{10}Hg(OH)$ , mit Ausnahme des Chlordimethyläthylcarbinols, dadurch gekennzeichnet, daß diese Stoffe mit basischen Oxyden oder Hydroxyden (z. B. Natronkalk, getrocknetes Calciumhydroxyd oder Magnesia) auf Temp. oberhalb 200° erhitzt werden. Die beste Temp. liegt bei etwa 600°. Das gewonnene Isopren besitzt einen Brechungswinkel von 52° 15' bis 52° 50' und liefert reichlich Kautschuk. Als Ausgangsmaterialien sind angeführt: Amylendichlorid,  $(CH_3)_2CCl \cdot CHCl \cdot CH_3$ , Amylendibromid,  $(CH_3)_2CBr \cdot CHBr \cdot CH_3$ , Amylenchlorhydrin,  $(CH_3)_2C(OH) \cdot CHCl \cdot CH_3$ , ebenso das entsprechende Bromhydrin, alles Substanzen, welche sich vom Amylen,  $(CH_3)_2C : CH \cdot CH_3$ , ableiten. Ferner die Dibromide, welche man erhält, wenn man Isoamylbromid bei Ggw. von Eisenpulver bromiert. Das Prod. ist augenscheinlich ein Gemenge verschiedener Bromide des Isopentans, es kann aber ohne weitere Reinigung Verwendung finden. Schon bei Verss. im kleinen Maßstabe ergeben die Bromide Ausbeuten von 50—60% der Theorie u. die Chloride solche von 30—40% der Theorie.

Kl. 12 o. Nr. 243076 vom 5/11. 1910. [31/1. 1912].

Carl Harries, Kiel, *Verfahren zur Darstellung von Isopren*. Um bei dem Verf. des Pat. 243075 (s. vorst. Ref.) die B. von Amylen zu vermeiden, können mit Erfolg an Stelle der Basen oder Metalloxyde deren Carbonate oder ihre Salze mit organischen SS. benutzt werden, oder aber man leitet gleichzeitig mit dem Dihalogenid oder Halogenhydrin einen Strom von Kohlendioxyd hindurch oder setzt diesen Stoffen organische SS., wie Oxalsäure oder Essigsäure, hinzu und destilliert über die Basen oder Metalloxyde. Die beste Temp. für die Rk. ist etwa 600°, sie liegt aber in weiten Grenzen weit unter und über 600°. Bei diesen Rkk. bilden sich zum Teil auch in erster Phase die Monohalogenide, die dann aber bei An-

wendung von überschüssigen Carbonaten usw. nochmals 1 Mol. Halogenwasserstoff abspalten und in *Isopren* übergehen. Aus dem Reaktionsprod. kann man nach dem Abdestillieren der Isoprenfraktion solche ungesättigte Halogenisopentene darstellen, aus welchen man durch nochmaliges Überleiten über die erhitzten Carbonate usw. Isopren gewinnen kann. Von Halogenhydrinen und Dihalogeniden des Isopentans wurden folgende untersucht: *Isoamylchlorid*,  $(\text{CH}_3)_2\text{CCl}\cdot\text{HCCl}\cdot\text{CH}_3$ , *Isoamylbromid*,  $(\text{CH}_3)_2\text{CBr}\cdot\text{CHBrCH}_3$ , *Isoamylchlorhydrin*,  $(\text{CH}_3)_2\text{COH}\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CH}_3$ . Die Bromide, welche durch Bromieren von *Isoamylbromid* entstehen und ein Gemenge von mehreren Bromiden sind: *1,4-Dibrom-2-methylbutan* (I.) erhalten durch



Behandlung von dem Glykol (II.) mit Bromwasserstoffsäure. *Dichlorisopentan* (III.) aus *1-Chlor-2-oxy-2-methylbutan* (IV.) durch Umsetzung mit Chlorwasserstoff erhalten.

Kl. 12 o. Nr. 243077 vom 1/1. 1911. [31/1. 1912].

(Zus.-Pat. zu Nr. 241624 vom 15/10. 1910; C. 1912. I. 175.)

Roland Scholl, Kroisbach bei Graz, *Verfahren zur Darstellung von Anthrachinoncarbonsäuren*. Es werden zwecks Darst. von *Halogenanthrachinondicarbon-säuren* an Stelle von Naphthanthrachinonen die im Anthrachinonkern halogenierten Naphthanthrachinone verwendet. Die Halogenanthrachinone erhält man z. B. durch Ringschluß aus den entsprechenden Halogen- oder Polyhalogen-naphthoylebenzoesäuren, welche ihrerseits nach bekannten Methoden aus Naphthalin oder Halogen-naphthalinen durch Kondensation mit Halogenphthalsäureanhydriden, bezw. Phthalsäureanhydriden gewonnen werden können. Die Halogenanthrachinon-1,2-dicarbon-säuren sind in verd. Alkalien mit hellgelber Farbe l. und werden aus der Lsg. durch Mineralsäuren wieder gefällt, in Schwefelsäure lösen sie sich mit gelber Farbe. Sie bilden, wie die halogenfreie S., sehr leicht Anhydride. Die SS. sowohl wie die Anhydride können für die Darst. neuer Farbstoffe, sowie von Ausgangsmaterialien für solche Verwendung finden. — Die Lsg. von *Chlornaphthanthrachinon* (erhalten durch Kondensation von 3-Chlorphthalsäureanhydrid mit Naphthalin und Ringschluß der entstandenen Naphthoylechlorbenzoesäure) in konz. Schwefelsäure gibt mit Kaliumpermanganat *Chloranthrachinondicarbon-säure*.

Kl. 78 c. Nr. 243063 vom 10/9. 1910. [30/1. 1912].

Alfred Christophe Lanfrey, Baccarat (Frankr.), *Verfahren zur Verhütung einer Reaktion von Pikrinsäure u. dgl. auf andere Stoffe bei Gegenwart von Feuchtigkeit*. Durch Beimischung von trockenem Calciumcarbonat werden etwa feucht gewordene Anteile der *Pikrinsäure* neutralisiert. Die bei dem Auftreten von Feuchtigkeit sich bildenden geringen Mengen des Calciumsalzes, wie z. B. Calcium-pikrat, beeinträchtigen nicht die Wrkg. und die Br. -barkeit des Sprengstoffes.

Kl. 79 c. Nr. 243071 vom 13/4. 1910. [2/2. 1912].

Johannes Sartig, Nikolassee b. Berlin, *Verfahren zur Herstellung von nicotin-armem und leichtem Tabak*, dadurch gekennzeichnet, daß durch den Tabak im luftverdünnten Raume Wasserdämpfe bei Temp. unter 100° geleitet werden, deren Abkühlung und Kondensation im Innern des den Tabak enthaltenden Gefäßes durch entsprechende äußere Beheizung verhindert werden.