

Apparate.

Siegfr. Wiechowski, *Einfache Vorrichtung zum Überschichten zweier mischbarer Flüssigkeiten von verschiedenem spezifischen Gewichte*. Der App., der sich besonders zum Überschichten gefärbter Salzlsgg. mit W. eignet, besteht aus ineinander gesteckten Glasröhren, welche etwa 10 mm, bzw. 3 mm weit sind. Durch einen kurzen Kautschukschlauch ist die weitere Röhre oben luftdicht abgeschlossen und an die engere befestigt. Diese ragt aus der weiteren so weit hervor, daß der vorstehende Teil durch Dehnung des Schlauches ganz in die Röhre hineingezogen werden kann. An das obere Ende der engeren Röhre wird mit Hilfe eines Schlauches, der mit Schraubenklemme versehen ist, ein Trichter angeschlossen. Der Zylinder wird nun mit W. gefüllt, die beschriebene Vorrichtung bis nahe an den Boden eingesenkt und mit einem Stativ befestigt. Man füllt den Trichter mit der gefärbten Salzlsg. und läßt sie langsam bis zur gewünschten Höhe einfließen, dabei darf aber die Salzlsg. das Ende der weiten Röhre nicht erreichen. Dann schraubt man die Klemme fest zu und entfernt den Trichter. Nun zieht man die engere Röhre in die luftgefüllte weitere Röhre und gleichzeitig beide aus dem Zylinder. Da die enge Röhre mit dem W. dabei nicht in Berührung kommt, treten keine Schlieren der gefärbten Salzlsg. auf. Für ständige Verss. empfiehlt sich ein Zylinder, der in eine Capillare übergeht, die zu einem kommunizierenden Trichterrohr aufgebogen ist; unmittelbar beim Übergang der Capillaren in den Zylinder muß ein gut schließender Glashahn angebracht sein. (Chem.-Ztg. 36. 1234. 19/10. Wien.) JUNG.

F. Müller, *Zu dem Artikel: „Aspirator mit gleichbleibender Ausflußgeschwindigkeit“ von J. F. Hofmann*. Die von HOFMANN (S. 982) beschriebene Vorrichtung kann nie gleichbleibende Ausflußgeschwindigkeit erzeugen, da mit sinkendem Niveau im Sauggefäß auch die Druckhöhe abnehmen muß. Es wird also auch die in der Zeiteinheit ausfließende Wassermenge ständig geringer werden, ganz gleich, wie das Abflußrohr gestaltet sein mag. Man braucht nur den HOFMANNschen Aspirator mit einem Geschwindigkeitsmesser zu verbinden und erhält die gleiche Geschwindigkeitsabnahme, wie wenn das W. durch ein einfaches Abflußrohr von gleicher Weite aus dem Tubus des Saugers ausfließt. (Ztschr. f. angew. Ch. 25. 2159—60. 18/10. [24/8.] chem. Inst. der Forstakademie Tharandt) JUNG.

O. Brunck, *Tantalelektroden*. Verss. über die Verwendung von *Tantal* als Elektrodenmaterial bei der Elektrolyse von Metallsalzen, insbesondere bei der Elektroanalyse, ergaben, daß *Tantal* als *Kathodenmaterial* das Pt vollkommen vertreten kann, während dies als *Anodenmaterial* nicht ohne weiteres gilt. Bei der Elektrolyse bedeckt sich die *Anode* nämlich in kürzester Frist mit dunkelblauem *Tantaloxyd* von metallischem Glanz in festhaftender Schicht, das so schlecht leitet, daß ein meßbarer Strom durch den Elektrolyten nicht mehr hindurchgeht. Die Menge des gebildeten *Tantaloxys* beträgt nur wenige Milligramm. Das Oxyd ist unl. in allen SS., auch in Königswasser, ist also wahrscheinlich Ta_2O_5 . Durch

Abreiben der Anode mit Schmirgelpapier läßt sich die Schicht entfernen. Um Tantal auch als Anode verwenden zu können, muß man die Tantalanode mit einer dünnen Platinschicht elektrolytisch überziehen. Ein Überzug von einigen Zentigrammen Pt ist schon genügend. Noch besser verwendet man als Anode Tantaldraht, der nach einem Verf. der Firma SIEMENS & HALSKE mit Pt plattiert ist. So konnten Ag, Cu, Pt, Cd aus saurer Sulfatlsg., Zn aus alkal. Zinkatlsg., Ni und Co aus ammoniakalischer Sulfatlsg., Sn und Sb aus ihrer Sulfosalzlg. quantitativ auf der Tantalkathode abgeschieden werden. Die Metallniederschläge lassen sich mit S. leicht ablösen. Vor dem Platin hat Tantal als Kathodenmaterial sogar noch Vorzüge. Zink und Cadmium zeigen keinerlei Neigung, sich mit Tantal oberflächlich zu legieren. Ndd. von Pt und Au können mit Königswasser abgelöst werden. Die Elektroden werden schwerer verbogen und können leichter gearbeitet werden. Es ergibt sich eine Gewichtersparnis von 30% und ein erheblicher Preisunterschied. Auch bei der Alkalielektrolyse wird Ta als Elektrodenmaterial nicht im geringsten angegriffen. (Chem.-Ztg. 36. 1233—34. 19/10. Chem. Lab. der Bergakademie, Freiberg i. S.)
JUNG.

Maurice Hamy, *Über eine mit Wechselstrom funktionierende Eisenbogenanordnung*. Der Vf. beschreibt einen mit Wechselstrom betriebenen Eisenbogen, der eine konstante Lichtquelle für Vergleichszwecke bei der Aufnahme von Sternspektren darstellt. Die beiden Fe-Elektroden sind im wesentlichen in der Weise angeordnet, daß die eine mittels eines Motors gedrehte Elektrode periodisch vertikal wird und in dieser Stellung das Ende der zweiten, annähernd horizontal angebrachten Elektrode streift, so daß bei jedem Kontakt ein Funken übergeht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 631—35. [7/10.*])
BUGGE.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Theodore W. Richards, *Atomgewichte*. Vf. gibt einen Überblick über die Bestst. von etwa 30 Atomgewichten im Laboratorium des HARVARD College und stellt die Erfahrungen, die dabei gemacht worden sind, zusammen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 959—71. Aug. [17/5.*] Vortrag vor d. Chicago-Abt. d. Amer. Chem. Society gelegentlich der Zuerkennung d. WILLARD GIBBS Medaille.)
LEIMBACH.

J. J. van Laar, *Etwas über das Aussehen der Schmelzlinie (Gleichgewichtslinie fest-flüssig) und ihre kritischen Endpunkte, in Verbindung mit den Versuchen von Bridgman*. Vf. hat schon früher das Auftreten des festen Zustands mit dem Vorhandensein eines besonderen Assoziationszustands auch in der festen Phase erklärt u. sieht jetzt seine Theorie, welche auch experimentell gestützt ist, bestätigt durch die Verss. und Auffassungen von BRIDGMAN (Proc. of the American Acad. of Sciences 47. Nr. 12. Dez. 1911. S. 118. Nr. 13. Jan. 1912. S. 92) über den festen u. flüssigen Zustand von Quecksilber und von W. (Chemisch Weekblad 9. 744—55. 14/9. [9/8.] Baarn.)
LEIMBACH.

G. Tammann, *Über die Abhängigkeit der Krystallform von der Temperatur und die Rekrystallisation in Konglomeraten*. An Krystallen kann sich die Oberflächenspannung nicht äußern, solange die Oberflächenkräfte α die Festigkeitskräfte f nicht überwinden können. Die Beziehung $f > \alpha$ braucht aber nicht für alle Stoffe bis zu ihrem F. zu bestehen. Findet die Ausscheidung der Krystalle bei Temp. statt, für welche $f - \alpha$ negative Werte hat, so ist das Auftreten abgerundeter Krystallite an Stelle von Polyedern zu erwarten, während im Temperatur-

gebiete für $f = \alpha$ bis $f = 2\alpha$ Übergangsformen (etwa ähnlich den Formen mancher Diamantkristalle) auftreten müssen. Nach den mkr. Beobachtungen des Vf. treten bei den Metallegierungen Kystalle mit sphärischen oder ellipsoiden Begrenzungsflächen (da ihnen die radiaifaserige Struktur fehlt, dürfen sie nicht mit Sphärolithen verwechselt werden) sehr häufig auf, so daß bei diesen die Bedingung $f = \alpha$ schon bei Temp. unterhalb des F. erfüllt wird.

Erwärmt man *Metallamellen* (z. B. Blattgold) verschiedener Dicke, so sieht man, daß jede Lamelle bei einer bestimmten Temp., bei der $f = 2\alpha$ wird, zu schrumpfen beginnt. Die Temp. des Beginns der *Schrumpfung* wächst mit der Dicke der Lamelle, da f bei konstanter Temp. mit der Dicke der Lamelle wächst. Mit der Temp. muß 2α stets schneller wachsen bzw. langsamer abnehmen als f . Bei anisotropen Lamellen hat man zu beachten, daß die freien Oberflächenkräfte infolge von Gleitflächen größer sind als der freien Oberfläche entspricht, da auf der Gleitfläche sicher eine Lockerung des Molekularzusammenhanges im Raumgitter stattgefunden hat.

Die *Rekrystallisation* bearbeiteter Metalle stellt eine notwendige Folge der in ihnen vorhandenen Gleitflächen dar und ist als eine der Schrumpfung von Metallamellen analoge Erscheinung aufzufassen. Hiermit ist das Zusammenbacken von Krystallen unter ihrer gesättigten Lsg. nicht zu verwechseln, denn das Zusammenbacken geht nach Verss. des Vfs. um so schneller vor sich, je größer der absolute Temperaturkoeffizient der Löslichkeit ist, und je größer und zahlreicher die Temperaturschwankungen sind. (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1912. 557—65. 2/3.; NERNST-Festschrift 428—30. 24/3.) GROSCHUFF.

Hermann Schottky, *Über die Veränderungen von Blattmetallen beim Erhitzen infolge von Oberflächenkräften*. Nach TAMMANN (vgl. vorst. Ref.) müssen sich die *Oberflächenerscheinungen kristallisierter Stoffe* an Blattmetallen, die aus außerordentlich dünnen Krystallamellen bestehen, studieren lassen. Vf. erhitzte zusammengerollte Metallfolien (Gold, Silber, Kupfer, Aluminium) verschiedener Dicke auf bestimmte Temp. und fand, daß Erscheinungen der von TAMMANN erwarteten Art tatsächlich an den Blattmetallen auftreten. Die in mechanisch deformierten Metallen vorhandenen Oberflächenkräfte sind ihrer Größe nach geeignet, die Rekrystallisation hervorzurufen. Die Annahme von TURNER, daß die Strukturänderung des Silbers durch B. und Zerfall von Ag_2O zustande kommt, ist unnötig. (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1912. 480—88. 2/3.*; NERNST-Festschrift 437—45. 24/3.) GROSCHUFF.

G. Tammann, *Über die Änderung der Eigenschaften bei der Bearbeitung von Metallen*. (19. Hauptvers. der deutschen BUNSEN-Ges. für angew. physik. Chemie, 16.—19. Mai, Heidelberg.) Vf. gibt eine zusammenfassende Darst. früherer Arbeiten (FAUST und TAMMANN, Ztschr. f. physik. Ch. 75. 108; C. 1911. I. 287; TAMMANN, Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen. 1911. 181; C. 1911. II. 1110 und nachfolg. Ref.; ferner SCHOTTKY, vorst. Ref.) unter eingehender Berücksichtigung der Arbeiten anderer Autoren. (Ztschr. f. Elektrochem. 18. 584—98. 15/7. Göttingen.) GROSCHUFF.

G. Tammann, *Über die Änderung der Eigenschaften der Metalle durch ihre Bearbeitung*. (Ztschr. f. physik. Ch. 80. 687—700. — C. 1911. II. 1110.) GROSCHUFF.

C. van Rossem, *Schwache und starke binäre Elektrolyte*. Beitrag zur Entscheidung der Frage nach der Grenze zwischen schwachen und starken, binären Elektrolyten. Untersucht werden *Bernsteinsäure*, *Benzalmalonsäure*, *Oxaminsäure*, *Salsäure*, *Kaliumchlorid*. Es werden die Kurven für C_{10n} und für $\text{C}_{\text{undissoz.}}$ bei

wechselnden Normalitäten gezeichnet u. die Lage des Schnittpunkts beider Kurven diskutiert. (Chemisch Weekblad 9. 714—19. 31/8. [Juli.] Delft.) LEIMBACH.

W. W. Strong, *Die elektrische Fällung in Gas suspendierter Stoffe*. Es werden frühere Arbeiten über elektrische Fällung besprochen, ein App. zur Anstellung der Verss. beschrieben und die verschiedenen Typen der elektrischen Fällung charakterisiert. Die Wrkg. der Polarisation in einem Gas suspendierter Teilchen äußert sich in einer Zusammenballung der Teilchen und einer größeren Leichtigkeit, mit der der suspendierte Stoff durch Absitzenlassen oder Zentrifugieren aus dem Gas entfernt werden kann. Die Ionisation der suspendierten Teilchen erfolgt im elektrischen Feld. Dabei werden mannigfaltige Arten von Raumniederschlagsmustern erzielt, je nach der Stärke des elektrischen Feldes. Die Ggw. suspendierter Stoffteilchen in einem Gas vermehrt den Grad der Wiedervereinigung der Ionen im Gas. Rauch oder Dampf reduzieren also stark die Ionisation in Feuerungsgasen, und diese wieder reduzieren die Ionenströme zwischen dunklen Elektroden, welche in das Gas gebracht werden. Die Ionenströme werden hervorgebracht durch die Wrkg. des elektrischen Feldes auf die durch sekundäre Ionisation gebildeten Ionen. Die sekundäre Ionisation kann durch eine Punkt- oder eine Büschelentladung hervorgebracht sein. Einzelheiten s. im Original. (Journ. Franklin Inst. 174. 239—63. Sept. Univ. of Pittsburgh, Dep. of Industrial Research.) LEIMBACH.

P. M. Borthwick, *Über Potentialmessungen in der Nähe der Elektroden bei der Entladung zwischen einer Spitze und einer Ebene*. Der Potentialfall in unmittelbarer Nähe einer Spitzentladung auf eine Ebene ist von dem Elektrodenabstand und von dem Strom zwischen den Elektroden abhängig. Der für die Entladung erforderliche Potentialfall ist für eine negative Spitze etwas größer als für eine positive. Die Verfasserin untersuchte genauer die Änderung, die der Potentialfall erfährt, wenn der Spitze von einer äußeren Quelle Ionen zugeführt werden. (Philos. Magazine [6] 24. 608—18. Oktober. Bristol. Univ. Physik. Lab.) BUGGE.

Sir J. J. Thomson, *Mehrfach geladene Atome*. Von den vom Vf. erhaltenen Photographien positiver Strahlen (vgl. S. 1256) ist die Quecksilberlinie besonders bemerkenswert; die Unters. der bei Anwendung von großen elektrostatischen Ablenkungen erhaltenen Photographien läßt auf die Existenz von Quecksilberatomen mit 1, 2, 3, 4, 5, 6 und 7 Ladungen schließen. Die einem Hg-Atom mit 8 Ladungen entsprechende Parabel konnte nicht entdeckt werden, ist aber wahrscheinlich auch vorhanden und nur wegen ihrer Schwachheit nicht wahrnehmbar. Der Vf. diskutiert die Frage, in welcher Weise das Hg-Atom diese verschiedenen Ladungen annimmt; eine auszugswise Wiedergabe seiner Ausführungen ist nicht möglich. — Alle vom Vf. untersuchten Elemente zeigen mehrfach geladene Atome, mit Ausnahme des Wasserstoffs, für dessen Atome niemals mehr als eine Ladung beobachtet wurde. Argonatome führen eine, zwei und 3 Ladungen. (Philos. Magazine [6] 24. 668—72. Oktober. [26/8.]) BUGGE.

E. P. Adams und C. W. Heaps, *Durch Zug oder Druck hervorgerufene Änderungen der Dielektrizitätskonstante*. (Vgl. HEAPS, Philos. Magazine [6] 22. 900; C. 1912. I. 466.) Die Verlängerung eines geladenen dünnen Zylinderkondensators, der an den Enden offen ist, wird pro Längeneinheit gegeben durch den Ausdruck $e = -\left(\frac{V}{d}\right)^2 \frac{(\delta_1 + \delta_2) \sigma}{K}$; hierin bedeuten: d die Dicke des Dielektrikums, V die Potentialdifferenz des Kondensators, σ das POISSONSche Verhältnis, K die Dielektrizitätskonstante und δ_1 und δ_2 zwei Konstanten des isotrop

augenommenen Dielektrikums, von denen die erstere die Änderung von K pro Einheit des Zuges längs den Kraftlinien und die letztere die Änderung von K pro Einheit des Zuges senkrecht zu den Kraftlinien charakterisiert. Die Vff. zeigen, auf welche Weise δ_1 und δ_2 bestimmt werden können, und führen diese Best. für Glas und Hartgummi durch. Es ergab sich, daß für feste und fl. Dielektrika nahezu $\delta_1 = \delta_2$ ist. (Philos. Magazine [6] 24. 507—13. Oktober. Princeton, New Jersey. PALMER Phys. Lab.)

BUGGE.

Walter Wahl, *Optische Untersuchung des krystallisierten Stickstoffs, Argons, Methans und einiger einfacher organischer Verbindungen von tiefem Schmelzpunkte.* An eine Quarzröhre wurde eine flache Kapsel mit zwei polierten Quarzscheiben angesetzt, die nur 0,05 mm voneinander entfernt waren. In diesem Gefäße wurden die zu untersuchenden Stoffe zur Krystallisation gebracht und unter dem Polarisationsmikroskop betrachtet. Es ergab sich so, daß Stickstoff, Argon und Methan regulär krystallisieren, Äthyläther rhombisch, Äthylalkohol, Aceton, Methylalkohol und Schwefelkohlenstoff monoklin oder triklin. Methylalkohol scheint in zwei polymorphen Formen aufzutreten, die sich ineinander umwandeln können. (Proc. Royal Soc. London 87. Serie A. 371—80. 2/10. [21/6.])

MEYER.

Clarence Smith, *Optische Eigenschaften von Stoffen beim kritischen Punkt.* Nach CLAUDIUS ist die DE. $K = \frac{1+2g}{1-g}$, wenn g das Verhältnis des von den Molekülen wirklich eingenommenen Raumes zu dem von ihnen scheinbar erfüllten Raume ist. Es ist demnach $g = \frac{K-1}{K+2} = \frac{n^2-1}{n^2+2}$, wenn n der Brechungsindex für Licht von unendlich großer Wellenlänge ist. Da ferner die Größe b der VAN DER WAALSschen Gleichung dem von den Molekülen wirklich eingenommenen Volumen proportional ist, so ergibt sich, daß $b = \frac{n^2+2}{n^2-1} \cdot \frac{d}{M}$ gleich einer Konstanten sein muß, wenn M das Molekulargewicht und d die D. des Stoffes ist. Nach GUYE u. nach J. TRAUBE liegt der Wert dieser Konstanten für eine größere Anzahl organischer Stoffe bei 4,03. Nun ist nach GUYE das Verhältnis der Molekularrefraktion zum kritischen Koeffizienten $\frac{T_c}{p_c}$ gleich 1,8. Daraus folgt weiter

$b = 4,03 \cdot 1,8 \cdot \frac{T_c}{p_c}$, und da $b = \frac{1}{2} v_c$ ist, so muß sein $\frac{p_c \cdot v_c}{T_c} = 3 \cdot 4,03 \cdot 1,8 = 21,76$, während YOUNG beim Äthyläther, Äthylacetat u. Benzol den Wert 22,1 fand, und GULDBERG auf anderem Wege den Wert 21,06 berechnete.

Beim kritischen Punkte wird $\frac{1}{d_c} = v_c = 3b$, und aus $b = 4,03 \cdot \frac{n_c^2-1}{n_c^2+2} \cdot 3b$ ergibt sich dann $n_c = 1,126$. Demnach müssen alle Stoffe beim kritischen Punkt denselben Brechungsindex annehmen. Dieser Ableitung ist die Annahme zugrunde gelegt, daß die spezifische Brechung $\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$ von der Temperatur unabhängig ist. Dann kann n_c aus der Gleichung $\frac{n_c^2-1}{n_c^2+2} = \frac{n_c^2-1}{n_c^2+2} \cdot \frac{d_c}{d_t}$ berechnet werden, wenn d_c gegeben ist. Ist d_c unbekannt, so kann es mit Hilfe der MATHIASschen Regel vom geradlinigen Durchmesser, $\frac{d_c}{d_t} = \frac{1}{2(2-\Theta)}$ ermittelt werden, wo $\Theta = \frac{273+t}{273+t_c}$ ist. Dann ist $\frac{n_c^2-1}{n_c^2+2} = \frac{n_t^2-1}{n_t^2+2} \cdot \frac{1}{2(2-\Theta)}$. Mit Hilfe dieser Gleichungen wird nun n_c für verschiedene Stoffe berechnet.

Tabelle.

Substanz	t	d_4^t	d_D^t	t_c	d_c	n_c	% Abweichung
Sauerstoff . .	0°	0,0014291	1,000 271	-118,8°	0,65	1,126	0,0
Äthylen . . .	0°	0,0012509	1,000 723	13°	0,21	1,124	-0,2
CO ₂	0°	0,001965	1,000 449	31,35°	0,464	1,109	-1,5
SO ₂	0°	0,0028614	1,000 686	156°	0,52	1,128	+0,2
N ₂ O	0°	0,0019689	1,000 516	35,4°	0,454	1,110	-1,4
NH ₃	16,5°	0,616	1,325	131°	—	1,120	-0,5
Cl ₂	14°	1,33	1,367	148°	—	1,131	+0,4
HCl	10,5°	0,854	1,254	52,3°	0,61	1,109	-1,5
HBr	10°	1,630	1,325	91,3°	—	1,126	0,0
CO ₂	15,5°	0,863	1,192	31,35°	0,464	1,101	-2,2
PH ₃	17,5°	0,622	1,317	52,8°	—	1,137	+1,0
O ₂	-181°	1,124	1,221 4	-118,8°	0,65	1,124	-0,2
SO ₂	15°	1,359	1,351	156°	0,52	1,126	0,0
H ₂ S	18,5°	0,91	1,384	100°	—	1,146	+1,8
n-Pentan . . .	15,7°	0,625 1	1,358 1	197,2°	0,2323	1,125	-0,1
Äthyläther . .	20°	0,714 1	1,353 8	194,4°	0,2622	1,122	-0,3
CH ₃ COOCH ₃	14,8°	0,937 0	1,363 2	233,7°	0,3252	1,119	-0,6
CH ₃ COOC ₂ H ₅	16,4°	0,902 8	1,374 16	250,1°	0,3077	1,120	-0,5
CH ₃ OH	20°	0,792 1	1,329 0	240°	0,2722	1,107	-1,7
C ₂ H ₅ OH	20°	0,789 9	1,361 75	243,1°	0,2883	1,124	-0,2
i-C ₆ H ₁₁ OH . .	20°	0,810 4	1,407 23	348°	—	1,124	-0,2

Während bei den hier angegebenen Stoffen der gefundene Wert von n_c mit dem theoretisch berechneten 1,126 recht gut übereinstimmt, sind in folgender Tabelle einige Ausnahmen enthalten:

HJ	12°	2,270	1,466	150,7°	—	1,162	+3,2
HCl	0°	0,001 6282	1,000 447	52,3°	0,61	1,173	+4,2
Br ₂	0°	0,007 1412	1,001 132	302,2°	1,18	1,194	+6,0
CHCl ₃	20°	1,489 6	1,446 21	260°	—	1,142	+1,4
C ₂ H ₄ Cl ₂	0°	1,206 9	1,428 81	250°	0,419	1,138	+1,0
CCl ₄	12,3°	1,609 5	1,465 6	283,15°	0,5576	1,148	+1,9
SnCl ₄	20°	2,231	1,512 4	318,7°	—	1,154	+2,5
C ₆ H ₆	20,2°	0,878 8	1,500 54	288,5°	0,3045	1,157	+2,7
C ₆ H ₅ Cl	15°	1,101 9	1,526 8	360°	0,3654	1,157	+2,7
C ₆ H ₅ Br	13,2°	1,508 4	1,563 5	397°	0,4853	1,162	+3,2
C ₆ H ₅ J	8°	1,848 2	1,627 02	448°	0,5814	1,173	+4,2

(Proc. Royal Soc. London 87. Serie A. 366—71. 2/10. [11/7.])

MEYER.

J. C. Mc Lennan, *Über die relativen Intensitäten der durchdringenden Erdstrahlung zu Wasser und zu Land.* (Vgl. Philos. Magazine [6] 22. 639; C. 1911. II. 1838.) Messungen von q , der Zahl der in einem geschlossenen Metallgefäß von der durchdringenden Erdstrahlung pro cem und Sekunde erzeugten Ionen, ergaben, daß q praktisch denselben Wert in England, Schottland und Canada hat. Im Freien erhaltene Werte von q sind um ca. 1 Ion kleiner als Werte, die in Gebäuden gemessen wurden. Auf einer Seereise bestimmte Werte von q waren kleiner als Landwerte. Im Mittel ergab sich $q = 6,03$ Ionen. Die an demselben Orte zu verschiedenen Tageszeiten und an verschiedenen Tagen gemessenen Werte variierten um nicht mehr als 2—3%. Der Vf. ist der Ansicht, daß der Erdboden und nicht die Atmosphäre der Erde oder andere Himmelskörper als Hauptquelle der durchdringenden Erdstrahlung anzusehen ist. (Philos. Magazine [6] 24. 520 bis 527. Oktober. [1/5.] Toronto. Univ. Phys. Lab.)

BUGGE.

H. A. Bumstead und A. G. Mc Gougan, *Über die Emission von Elektronen durch Metalle unter dem Einfluß von α -Strahlen.* (Vgl. Amer. Journ. Science,

SILLIMAN [4] 32. 403; C. 1912. I. 468.) Die Zahl der von einem Metall beim Auftreffen von α -Strahlen emittierten δ -Elektronen hängt von der Geschwindigkeit der α -Strahlen in derselben Weise ab wie die Zahl der in einem Gas erzeugten Ionen. Die Kurven, welche diese Abhängigkeit wiedergeben, ähneln in der Form sehr den BRAGGSchen Ionisationskurven. Die Vf. bestimmten diese Kurven für Aluminium, Kupfer, Gold, Blei und Platin. Annähernd haben die Kurven für alle diese Metalle dieselbe Form; diese Übereinstimmung steht im Mißklang mit der Tatsache, daß die Ionisationskurven für verschiedene Dämpfe und Gase merkliche Verschiedenheiten in der Form zeigen. Die Größe des δ -Strahleneffektes, sowie das Feld, das zur Erreichung der Sättigung nötig ist, nehmen eine Zeitlang nach Herst. des Vakuums allmählich ab. Dies kann auf die graduelle Entfernung einer Schicht von adsorbiertem Gas zurückgeführt werden; während dieses Vorganges verändert sich die Form der „Ionisationskurve“ nicht. Vielleicht ist die Ähnlichkeit der mit verschiedenen Metallen erhaltenen Kurven so zu erklären, daß eine den Effekt verursachende Gasschicht stets am Metall haften bleibt. Allerdings konnte bei einem Vers. mit einem Platinstreifen, der in hohem Vakuum auf Rotglut erhitzt wurde, dieser hypothetische „Gasfilm“ nicht entfernt werden.

Polonium und der aktive Beschlag des Thoriums emittieren eine Strahlung, die durch $0,64 \times 10^{-4}$ cm Al vollständig absorbiert wird. Diese Strahlung bewirkt die Emission von Elektronen aus Metallen, die von ihr getroffen werden. Sie besteht aus zwei Teilen, von denen der eine primärer Natur ist und durch ein elektrisches Feld nicht nennenswert beeinflusst wird, während der andere sekundären Charakter besitzt und aus Elektronen gebildet wird, deren Geschwindigkeit zwischen $< 3,8 \times 10^8$ und $> 24,4 \times 10^8$ cm/sek. liegen. Die Sekundärstrahlung wird nicht nur von der Strahlungsquelle, sondern von jedem Material emittiert, auf das α -Strahlen fallen. Die gewöhnliche δ -Strahlung ist zum Teil, wenn nicht ganz, nicht auf die direkte Wrkg. der α -Strahlen, sondern auf die erwähnte Sekundärstrahlung zurückzuführen. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 34. 309—28. Okt.; Philos. Magazine [6] 24. 462—83. Okt. [4/6.] YALE Univ. Sloane Lab.) BUGGE.

H. Geiger und E. Rutherford, *Photographische Registrierung von α -Teilchen*. (Proc. Royal Soc. London, Serie A. 81; C. 1908. II. 1852.) Die von den Vf. beschriebene Methode zur Zählung von α -Teilchen ist durch verschiedene Abänderungen bedeutend verfeinert worden. Um nach jeder Lageveränderung, die der Elektrometerfaden durch den Eintritt eines α -Teilchens in den Untersuchungsraum erfährt, ein möglichst rasches Zurückkehren des Fadens in die Gleichgewichtslage zu ermöglichen, wurde er durch einen sehr schwachen Widerstand (Xylol-Alkoholgemisch) geerdet. Das Untersuchungsgefäß, das eine besonders geeignete Form (Halbkugel) erhielt, wurde statt mit Luft mit reinem Helium gefüllt; hierdurch wurden u. a. fast alle elektrischen Störungen in dem Gefäß, wenn keine α -Teilchen eintraten, vermieden. Mit dem so modifizierten App. konnten durch photographische Registrierung noch klare Aufzeichnungen erhalten werden, wenn im Durchschnitt 15 α -Teilchen in der Sekunde eintraten; bei einiger Übung gelingt es sogar, 1000 α -Teilchen in der Minute zu registrieren. — Verss., mittels derselben Methode einzelne Rückstoßatome zu entdecken, führten bisher noch nicht zu einwandfreien Resultaten. (Philos. Magazine [6] 24. 618—23. Okt. [16/8.] Manchester. Univ.) BUGGE.

J. Chadwick, *Die von den β -Strahlen des Radiums erregten γ -Strahlen*. (Vgl. RUTHERFORD, S. 1764.) Der Vf. stellte fest, daß die β -Strahlen von Radium C beim Auftreffen auf Metalle γ -Strahlen erregen. Der Betrag der von den β -Strahlen erzeugten γ -Strahlen konnte gemessen und der Absorptionskoeffizient dieser γ -Strahlen bestimmt werden. Beträgt die von den β -Strahlen beim Auftreffen auf

eine Platte von metallischem Uran (87% Uran) erregte γ -Strahlung 100, so sind die entsprechenden Beträge von γ -Strahlung für Blei 92, für Zinn 82, für Zink 79 und für Aluminium 75. Mit zunehmendem At.-Gew. des Materials steigt also der Betrag der an ihm erregten γ -Strahlen. Die γ -Strahlen werden um so weicher, je kleiner das At.-Gew. des Materials ist. Die erregten γ -Strahlen differieren beträchtlich in ihrem Durchdringungsvermögen. Sie sind im allgemeinen viel weicher als die primären γ -Strahlen. Eine Best. des Verhältnisses der Beträge von erregter γ -Strahlung zu primärer γ -Strahlung aus Emanation ergab, daß die erstere ca. 0,3% der Primärstrahlung ausmacht. — Verss. mit *Emanation*, die in einem Glasröhrchen eingeschlossen war, dessen Wände die emittierten α -Strahlen hindurchließen, führten zu dem Ergebnis, daß das Auftreffen der α -Strahlen auf Materie zur Entstehung einer meßbaren Menge von γ -Strahlen Anlaß gibt. (Philos. Magazine [6] 24. 594—600. Okt.)

BUGGE.

Norman Campbell, *Neue Versuche über δ -Strahlen*. (Vgl. Philos. Magazine [6] 23. 46; C. 1912. I. 874.) Verss. ergaben, daß die Emission der δ -Strahlen aus Metallen unabhängig von der Temp. der Elektroden ist. Man hat anzunehmen, daß die δ -Strahlen ursprünglich mit einer für sie charakteristischen Geschwindigkeit emittiert werden, und daß die Geschwindigkeit, die für sie gefunden wird, nicht auf sekundäre Ursachen zurückzuführen ist. Zwischen den Geschwindigkeiten der δ -Strahlen aus verschiedenen Materialien besteht kein Unterschied. Wahrscheinlich sind diese Geschwindigkeiten auch von der Geschwindigkeit der erregenden α -Strahlen unabhängig. (Philos. Magazine [6] 24. 527—40. Okt. [Mai.] Leeds Univ.)

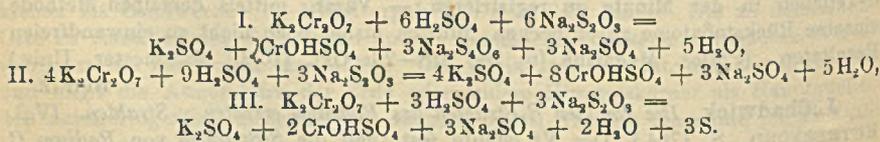
BUGGE.

K. George Falk, *Die Elektronenauffassung der Valenz. II. Die organischen Säuren*. Gegenüber FRY (S. 787) stellt Vf. fest, daß er mit Absicht nur 4 Gruppen Carboxylsäuren in Betracht gezogen habe, weil ihm kein Beweis für den Charakter der COOH-Gruppe als positiven Substituenten bekannt sei. (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 1041. August. ROOSEVELT-Hospital. Harriman Research. Lab.)

LEIMBACH.

Anorganische Chemie.

Edmund Stiasny und B. M. Das, *Die Einwirkung von Natriumthiosulfat auf ein Gemisch von Kaliumbichromat und Schwefelsäure. Ein Beitrag zur Chemie der Zweibadchromgerbung*. (Vgl. STIASNY, Collegium 1908. 337. 342; C. 1908. II. 1216.) Den Gegenstand der Unters. bildet die Art der Aufeinanderwrkg. der drei Stoffe, daß die Bichromatlg. mit der genügenden Schwefelsäuremenge angesäuert und zu dieser Mischung die zur vollständigen Reduktion notwendige Thiosulfatmenge zugesetzt wurde. Die Unters. führte zu den nachstehenden Resultaten. Die Reduktion eines Bichromat-Schwefelsäuregemisches mittels Thiosulfat läßt sich in einwandfreier Weise in drei Einzelrkk. zerlegen entsprechend den Gleichungen I., II. und III. Es wird ein Verf. zur quantitativen Best. von Bichromat, Thiosulfat und



Tetrathionat angegeben, welches den Anteil dieser Einzelrkk. bestimmen läßt und z. B. für I. in der Best. der vorhandenen Menge *Tetrathionat* neben Bichromat und Thiosulfat besteht. Die Versuchsbedingungen üben einen deutlichen Einfluß auf

das Verhältnis der Einzelrkk. aus. Mit steigender Verdünnung nimmt der Anteil von I. etwas zu, der Anteil von II. stark ab, der Anteil von III. ebenso stark zu. Ein Schwefelsäureüberschuß erhöht den Anteil von I., erniedrigt den Anteil von II. stark u. erhöht den Anteil von III. stark. Ein Überschuß von Thiosulfat steigert die Anteile von I. und besonders von III. und reduziert den Anteil von II. — Die Reduktion des Bichromat-Schwefelsäuregemisches durch Thiosulfat verläuft in den ersten Phasen (70—80% des Vorgangs) außerordentlich rasch; der weitere Verlauf der Rk. geht mit abnehmender und leicht meßbarer Geschwindigkeit vor sich.

Die durch den Reduktionsprozeß entstehenden Schwefelmengen sind nur gering und entziehen sich dadurch der unmittelbaren Beobachtung, daß sie zum großen Teil in statu nascendi mit Tetrathionaten weiter reagieren (was zur B. von Pentathionat führt), und zum restlichen Teil in kolloider Lsg. verbleiben. Es ist wahrscheinlich, daß die beträchtlichen Schwefelmengen, welche bei der Zweibadgerbung entstehen, zum größten Teil nicht dem Reduktionsvorgang ihre B. verdanken, sondern durch direkte Einw. von Mineralsäure auf überschüssiges Thiosulfat gebildet werden. Hierbei kommt nicht nur die dem zweiten Bade zugesetzte Mineralsäure, sondern auch die aus reduzierten Chromsalzen hydrolytisch abgespaltene S. in Betracht. Je sorgfältiger ein Überschuß von S. und Thiosulfat vermieden wird, desto geringer ist die im Zweibadleder befindliche Schwefelmenge. — *Pentathionat* ist in sauren Lsgg. sehr beständig. (Journ. Soc. Chem. Ind. 31. 753—59. 31/8. [25/3.*]; Collegium 1912. 461—79. 7/9. [25/7.] Leeds.)

BLOCH.

Erich Müller und R. Emslander, *Einfluß der Stromkonzentration auf die Bildung der Überschwefelsäure und zeitliche Änderung in den Konzentrationen der Überschwefelsäure und der Caroschen Säure*. (Vgl. Konsort. für elektrochemische Industrie, DRP. 173977; C. 1906. II. 928; MÜLLER, SCHELLHAAS, Ztschr. f. Elektrochem. 13. 257; C. 1907. II. 204.) Die bei andauernder Elektrolyse der Schwefelsäure schließlich konstant werdende Konzentration an Überschwefelsäure ist unter sonst gleichen Bedingungen um so größer, je größer die Stromkonzentration $\text{CH}_2\text{S}_2\text{O}_8$,

$= k \frac{i}{v}$ (i = Amp., v = ccm des Anolyten) ist. Die zu erreichende Konzentration

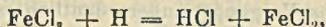
der CAROSCHEN S. ist dagegen von der Stromkonzentration unabhängig. — Die Konzentration an gesamtaktivem Sauerstoff ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{H}_2\text{SO}_5$) wächst im Verlauf der Elektrolyse bis zu einem Maximum an, von wo ab die Ausbente Null ist. Während aber die CAROSCHE S. bis zum stationären Zustande dauernd zunimmt, erreicht die Überschwefelsäure vorher ein Maximum, um wieder zu einem schließlich konstant bleibenden Wert abzunehmen (zunächst nur untersucht für eine Stromdichte = 0,75 Amp./qcm und für Schwefelsäure D. 1,7). (Ztschr. f. Elektrochem. 18. 752—56. 1/9. [4/6.]

BLOCH.

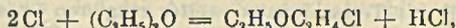
Wm. L. Dudley und E. V. Jones, *Eine spektrographische Untersuchung des Tellurs*. Für das noch ungelöste Tellurproblem haben Vff. drei mögliche Lsgg. angegeben: Entweder ist das Tellur ein allerdings unnormales Element, oder es ist verunreinigt mit einem höheren Homologen des Te, das ein At.-Gew. von etwa 212 hat, oder es ist wie Didym ein Gemisch zweier Substanzen, die sich nur wenig im At.-Gew. unterscheiden und sich in anderen Eigenschaften ähnlich sind. Gegen die Elementnatur des Tellurs sprechen alle bisherigen Unterss., auch die der Vff. Von den höheren Homologen mit dem At.-Gew. 212, dem Dvitellurium, könnten nur 2,5% zugegen sein, u. die müßten bei der genauen spektrographischen Unters. entdeckt worden sein. So bleibt eigentlich nur die letzte Lsg. noch übrig, doch bedarf es zu ihrer Sicherstellung noch weitergehender Fraktionierung. (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 995—1014. August. [21/6.] Furman Hall. VANDEBILT-UNIV.)

LEIMBACH.

H. Earnest Williams, *Die Darstellung von Ferrochlorid durch die Elektrolyse einer ätherischen Lösung von Ferrichlorid*. Die 3-stdige. Elektrolyse einer äth. Lsg. von 1,2380 g FeCl_3 mit einem Strom von 127,78 Coulomb lieferte 0,2256 g $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Vf. nimmt an, daß sich trotz gründlichen Trocknens des Ä. doch aus dem vom FeCl_3 angezogenen W. und dem FeCl_3 etwas HCl bildet, und daß dann der Betrag der Säure im Verlauf der Rk. nach der Gleichung:



zunimmt. Bei der Elektrolyse entsteht aus der HCl H_2 u. Cl_2 . Das Chlor reagiert mit dem Ä. unter B. von Monochloräther:



doch wird dieser Monochloräther an der Kathode durch den H_2 wahrscheinlich wieder zu Ä. und HCl . Die Elektrolyse konz. Lsgg. von Ferrichlorid mit hoher Stromdichte gibt metallisches Eisen und Wasserstoff an der Kathode und ein paar Gasblasen, wahrscheinlich von Sauerstoff, an der Anode. (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 1014—16. August. [24/5.] Fargo, N. D. Fargo College) LEIMBACH.

E. Becker, *Über das Zustandsdiagramm Schwefeleisen-Eisen und den durch Schwefel hervorgerufenen Rotbruch*. (Vgl. TREITSCHKE, TAMMANN, Ztschr. f. anorg. Ch. 49. 320; FRIEDRICH, Metallurgie 7. 257; C. 1906. II. 211; 1910 II. 367.) Es wurde möglichst große Reinheit der Ausgangsmaterialien angestrebt. Das verwendete Eisen enthielt nur 0,16% Fremdkörper; es zeigte F. 1525° und weitere thermische Erscheinungen bei 900 und 748°. Das Schwefeleisen wurde durch Erhitzen von reinen Pyritkristallen dargestellt, sein F. durch Interpolation zu 1193° gefunden. — Der Beginn der Kristallisation ist gekennzeichnet durch die beiden Kurvenäste *AC* und *BC*, von denen der erstere der Kristallisation von Schwefeleisen, der zweite der Abscheidung von Eisenkristallen entspricht. Sie schneiden sich in *C* auf der Horizontalen des nonvarianten Gleichgewichts bei 85% Schwefelsäure und 985°. Die Lage des Eutektikums stimmt also mit den Angaben von TREITSCHKE und TAMMANN, sowie von FRIEDRICH überein. Die Kurven der primären Erstarrung dagegen zeigen wesentliche Abweichungen gegenüber den Diagrammen von TREITSCHKE und TAMMANN, schließen sich aber eng an das von FRIEDRICH entworfene Übersichtsdiagramm an. Die Neigung zur Schichtenbildung ist nur in ganz geringem Maße vorhanden. — Die eutektische Gerade erstreckt sich nach dem thermischen Befund von 1—98% Schwefeleisen. Die mkr. Unters. zeigte aber, daß sich auch unter 1% Schwefeleisen noch Eutektikum vorfindet. Das System dürfte an der Eisenseite als praktisch mischkristallfrei anzusehen sein. — Zwei Linien *dc* und *ef* bei 900, bzw. 750° entsprechen den Modifikationsänderungen des Eisens. Daraus ist zu schließen, daß man es unterhalb 900, bzw. 750° mit reinem β -, bzw. α -Eisen zu tun hat, und nicht mit schwefeleisenhaltigen Mischkristallen. Durch eine Horizontale *gh* bei etwa 300° ist eine bisher unbekannte Modifikationsänderung angedeutet, welche wohl eine Umwandlung des Schwefeleisens anzeigt.

Die mkr. Unters. zeigt in Übereinstimmung mit dem Zustandsdiagramm bis zu 84,6% Schwefeleisen primäre Eisenkristalle, eingebettet in das Eutektikum; oberhalb 84,6% erscheinen primäre Schwefeleisenkristalle und sekundär wieder Eutektikum. Ferner ist ein dritter Gefügebestandteil zu erkennen, der sich über das Eutektikum Schwefeleisen-Eisen netzartig ausbreitet und durch Aufnahme von Sauerstoff aus dem Eutektikum Schwefeleisen-Eisen erhalten werden kann. Durch diese Aufnahme von Sauerstoff zu einem Eisen-Schwefel-Sauerstoff-Eutektikum erklärt der Vf. die Erscheinung des *Rotbruchs beim Eisen*, die beim sauerstoff- und

schwefelhaltigen Eisen in gleicher Weise auftritt. Da Mangansulfid nicht die Eigenschaften des Eutektikums Schwefeleisen-Eisen hat, Sauerstoff aufzunehmen, so läßt sich die Erscheinung erklären, daß das Eisen um so mehr Schwefel enthalten kann, ohne rotbrüchig zu werden, je höher sein Mangangehalt ist. Der Sauerstoff, welcher den Rotbruch bei Anwesenheit von Schwefel veranlaßt, kommt erst beim Schmieden ins Eisen hinein. Daher beseitigt ein reichlicher Zusatz von Aluminium u. Silicium den Rotbruch des schwefelhaltigen Eisens nicht, obwohl dieser vom Sauerstoff herührt. (Stahl u. Eisen 32. 1017—21. 20/6. Techn. Hochschule Breslau u. metallograph. Lab. d. Bergakademie Berlin.)

BLOCH.

C. van Rossem, *Die Löslichkeit von Silberchlorid in Wasscr.* Vf. hat mittels Leitfähigkeitsmessungen und nach der elektromotorischen Methode die Löslichkeit in W. von AgCl bestimmt, das im Tageslicht aus einem Überschuß von KCl in der Siedehitze durch eine h. n. Lsg. von AgNO₃ gefällt worden ist, wiederholt in h. W. dekantiert, mit kochendem W. ausgewaschen und danach an der Luft zwischen Filtrierpapier getrocknet, und dann gepulvert wurde. Als wahrscheinlicher Mittelwert der Löslichkeit wurde gefunden bei 18° 1,04 · 10⁻⁵, bei 25° 1,43 · 10⁻⁵ Grammäquivalent im l, wobei die letzte Dezimale auf 2 Einheiten genau geschätzt werden kann. KNO₃ oder NH₄NO₃ in Konzentrationen von 1/10 bis 1-n. beeinflussen diese Löslichkeit nicht bemerkbar. Nur einmal, als das Tageslicht ausgeschlossen war, wurde eine etwas größere Löslichkeit des frisch gefällten AgCl gefunden. (Chemisch Weekblad 9. 396—403. 18/5. 657—65. 10/8. [März-Mai] Delft.)

LEIMBACH.

A. A. Noyes und B. F. Brann, *Das Gleichgewicht der Reaktion zwischen metallischem Silber und Ferrinitrat.* Für die Rk. zwischen metallischem Ag und Fe(NO₃)₃ nach der Gleichung: Ag + Fe(NO₃)₃ = AgNO₃ + Fe(NO₃)₂, wurde durch Analyse der Gleichgewichtsmischung die Gleichgewichtskonstante bei 25° bestimmt. Die Werte der Konstanten variieren beträchtlich mit der Konzentration der Lsg. Aus der Kurve der Konstantenwerte und der Gesamtnitratkonzentration ergibt sich als Wert des Ausdrucks $\frac{(\text{Fe}^{++})(\text{Ag}^+)}{(\text{Fe}^{+++})}$ beim Gleichgewicht die Zahl 0,128.

Als Wert für das Potential der Ferro-ferri-Elektrode wurde bei 25° —0,456, der Ag-Elektrode —0,516 gefunden. Aus der Gleichgewichtskonstante u. dem Potential der Ag-Elektrode wird das Potential der Ferro-ferri-Elektrode zu —0,463 berechnet. (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 1016—27. August. [Juni] Boston. Mass. Research Lab. of Physical Chem. of Massachusetts Inst. of Technology.)

LEIMBACH.

W. Guertler, *Die Leitfähigkeitsmessungen an Legierungen als Methode zur Bestimmung ihrer Konstitution. Die „resistometrische“ Methode.* (19. Hauptvers. der deutschen BUNSEN-Ges. für angew. physik. Chemie, 16.—19. Mai, Heidelberg.) Vf. erörtert in eingehender Weise die Möglichkeit, aus Messungen der elektrischen Leitfähigkeit die Konstitution einer gegebenen Legierungsreihe abzuleiten, u. vergleicht diese Methode mit anderen Verf. der *Konstitutionsbestimmung von Metalllegierungen.* (Ztschr. f. Elektrochem. 18. 601—15. 15/7. Berlin.)

GROSCHUFF.

Organische Chemie.

Theodore W. Richards, W. N. Stull, J. H. Mathews und C. L. Speyers, *Zusammendrückbarkeit gewisser Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Ester, Amine und organischer Halide.* Vorliegende Arbeit ist eine Ergänzung früherer Veröffentlichungen (vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 31. 158; Ztschr. f. Physik. Ch. 71. 152; C. 1910.

1. 1108.) Bestimmt wurden die Kompressibilitäten von *Hexan*, *Isohexan*, *n-Oktan*, *Monomethyl-2-heptan*, *Diisopropyläthan*, *Monoäthyl-3-hexan*, *Dimethyl-3,4-hexan*, *Benzol*, *Toluol*, *o-Xylol*, *m-Xylol*, *p-Xylol*, *Äthylbenzol*, *Wasser*, *Methylalkohol*, *n-Propylalkohol*, *n-Butylalkohol*, *Isobutylalkohol*, *tertiärer Butylalkohol*, *Isoamylalkohol*, *Benzylalkohol*, *Glykol*, *o-Kresol*, *m-Kresol*, *p-Kresol*, *Methylacetat*, *Propylformiat*, *Äthylacetat*, *Äthylpropionat*, *Methylbutyrat*, *Methylisobutyryl*, *Isobutyrylformiat*, *Valeriansäure*, *Isovaleriansäuremethylester*, *Buttersäureäthylester*, *Isobuttersäureäthylester*, *Isobutylacetat*, *Isoamylformiat*, *Methylanilin*, *Dimethylanilin*, *Äthylanilin*, *Diäthylanilin*, *o-Toluidin*, *m-Toluidin*, *Äthylbromid*, *Äthyljodid*, *Äthylenchlorid*, *Äthylenbromid*, *Tetrachlorkohlenstoff*, *Chloroform*, *Bromoform*, *Bromin*, *Quecksilber*. Es zeigt sich, daß im allgemeinen, die Kompressibilität einer Substanz um so größer ist, je größer ihre Abnahme mit wachsenden Druck ist. Das stimmt mit dem überein, was man nach der Theorie zusammenpreßbarer Atome erwarten konnte. (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 971—93. August. 27/4. HARVARD-UNIV.) LEIMBACH.

J. N. Pearce und Otis M. Weigle, *Geschwindigkeitskoeffizienten der Reaktion zwischen Äthyljodid und Silbernitrat in Äthyl- und Methylalkohol und in Mischungen dieser Lösungsmittel*. Es wurden die Geschwindigkeitskoeffizienten der Rkk. von 33 unter 45 möglichen Konzentrationskombinationen mit 0,05, 0,025 und 0,0125 n. Lsgg. in Äthyl- und Methylalkohol und drei ihrer binären Mischungen bestimmt. In den meisten Fällen zeigen diese Koeffizienten eine ziemliche Konstanz, trotzdem aber eine Neigung zur Abnahme mit fortschreitender Rk., beim Methylalkohol und den Mischungen als Lösungsmittel mehr als beim reinen Äthylalkohol. Der zeitliche Verlauf der verschiedenen Verss. läßt auf den stärkeren Einfluß des Äthylalkohols bei der Rk. schließen. Die Geschwindigkeitskoeffizienten sind bei Methylalkohol als Lösungsmittel immer größer als bei Äthylalkohol. Für jede gegebene Anfangskonzentration von Äthyljodid wachsen die bimolekularen Geschwindigkeitskoeffizienten mit der Anfangskonzentration des Ag-Nitrats. Für eine gegebene Anfangskonzentration von Ag-Nitrat nehmen sie ab, wie die Anfangskonzentration des Äthyljodids zunimmt. Nur ist im letzteren Falle die Veränderung der Koeffizienten sehr viel kleiner. Der Unterschied in der Wrkg. der beiden reagierenden Stoffe, der offenbar von der Ggw. eines Überschusses der großer Mengen Silbernitrat herrührt, wächst in dem Maße als das Verhältnis des Methylalkohols in dem Lösungsmittel zunimmt. (Amer. Chem. Journ. 48. 243—58. September. [25/5.] State Univ. of Iowa. Physical Chem. Lab.) LEIMBACH.

William Jackson Pope und Charles Stanley Gibson, *Die Spaltung des sek.-Butylamins in optisch-aktive Komponenten*. (Vgl. URBAN, Arch. der Pharm. 242. 51; C. 1904. I. 997.) *d,l-sek.-Butylamin*, $C_4H_9(CH_3)CH.NH_2$, aus 105 g Methyläthylketoxim in 900 cem A. bei Einw. von 5250 g 2,7%ig. Na-Amalgam und 505 g Eg. bei 40°, Kp.₇₇₂ 66—68°; $(C_4H_{11}N)_2 \cdot H_2PtCl_6$, orangefarbene Tafeln aus A., F. 228° (Zers.), zl. in W. — *d,l-Benzoyl-sek.-butylamin*, $C_{11}H_{15}ON$, farblose Nadeln aus wss. A., F. 75—76°, sl. in A., Bzl., Ä., Essigester. — *d,l-Benzolsulfo-sek.-butylamin*, $C_{10}H_{13}O_2NS$, farblose Nadeln aus PAe. + Ä., F. 68°, sl. in organischen Fl. außer PAe. — *d,l-p-Toluolsulfo-sek.-butylamin*, $C_{11}H_{17}O_2NS$, farblose Prismen aus PAe. + Ä., F. 54—55°, sl. in organischen Fl. außer PAe. — Bei der Krystallisation des *d-α-Bromcampher-π-sulfonats* der *d,l*-Base aus Essigester krystallisiert das *l-sek.-Butylamin-d-α-bromcampher-π-sulfonat*, $C_4H_{11}N \cdot C_{10}H_{15}O_4BrS$, farblose Nadeln mit $1H_2O$ aus Essigester, F. 104—106°, sl. in A., W., wl. in Essigester, Aceton, $[\alpha]_D^{20} = +63,9^\circ$ (0,4652 g in 29,94 cem wss. Lsg.), Dispersion $Hg_{grün}/D = 1,247$, $Hg_{gelb}/D = 1,055$; die Rotation ist anormal. — *d-sek.-Butylamin-l-α-bromcampher-*

π-sulfonat, $C_6H_{11}N \cdot C_{10}H_{15}O_4BrS$, Krystalle mit 1 H_2O aus Essigester, $[\alpha]_D^{20} = -63,8^\circ$ (0,4574 g in 29,94 ccm wss. Lsg.)

l-sek.-Butylamin, $[\alpha]_D^{20} = -5,00^\circ$ (1,407 g in 29,94 ccm wss. Lsg.), $Hg_{grün}/D = 1,150$, $Hg_{gelb}/D = 1,043$. $C_4H_{11}N \cdot HCl$, Nadeln aus Aceton, $[\alpha]_D^{20} = +0,88^\circ$ (1,0202 g in 30 ccm wss. Lsg.), $Hg_{grün}/D = 1,417$, $Hg_{gelb}/D = 1,083$. — *Benzoyl-d-sek.-butylamin*, $C_{11}H_{15}ON$, Nadeln aus wss. A., F. 92° , ll. in A., Essigester, Bzl., $[\alpha]_D^{20} = +30,7^\circ$ (0,3002 g in 29,94 ccm alkoh. Lsg.), $Hg_{grün}/D = 1,212$, $Hg_{gelb}/D = 1,049$. — *Benzolsulfo-d-sek.-butylamin*, $C_{10}H_{11}O_2NS$, Nadeln aus PAe., F. $62-63^\circ$, ll. in organischen Fl. außer PAe., $[\alpha]_D^{20} = +2,40^\circ$ (0,9034 g in 29,94 ccm alkoh. Lsg.) — *p-Toluolsulfo-d-sek.-butylamin*, $C_{11}H_{17}O_2NS$, Prismen aus PAe., F. $60-61^\circ$, sll. in organischen Fl., $[\alpha]_D^{20} = +0,81^\circ$ (0,9064 g in 29,94 ccm alkoh. Lsg.) — *Naphthalin- α -sulfo-l-sek.-butylamin*, $C_{14}H_{17}O_2NS$, Nadeln aus wss. A., F. $134-135^\circ$, zl. in organischen Fl., $[\alpha]_D^{20} = -5,40^\circ$ (0,8196 g in 30 ccm alkoh. Lsg.). Diese Arylsulfoderivate zeigen keine Rotationsdispersion. (Journ. Chem. Soc. London 101. 1702 bis 1708. August. Cambridge. Univ. Chem. Lab.)

FRANZ.

Eng. Bamberger und U. Suzuki, *Über Nitroglyoxim*. Die Einw. von HNO_3 auf Glyoxim führt unter bestimmten Versuchsbedingungen zu einer farblosen, wahlkrystallisierten S., welche die Konstitution eines *Nitroglyoxims*, $HON : CH \cdot C(NO_2) : NOH$, hat. Mit Salpetersäure, die vollständig frei von salpetriger S. ist, gelingt die Rk. nicht; sie tritt aber sofort wieder ein, wenn man derartige S. einen Tropfen roter, rauchender HNO_3 oder einige Körnchen $NaNO_2$ zusetzt. Vermutlich wird das Glyoxim durch die HNO_3 zuerst nitrosiert und dann das entstandene Nitrosoglyoxim, $HON : CH \cdot C(NO) : NOH$, durch die HNO_3 oxydiert; die bei der 2. Reaktionsphase stets von neuem nachgebildete HNO_2 sorgt für das erforderliche Nitrosierungsmaterial. — *Methazonsäure* (Oxim des β -Nitroacetaldehyds, $HON : CH \cdot CH_2 \cdot NO_2$, bzw. $HON : CH \cdot CH \cdot NOOH$, Einwirkungsprod. von NaOH auf Nitromethan) und Nitroglyoxim („Isonitrosomethazonsäure“) stehen zueinander in demselben Verhältnis wie Nitroäthan und Äthylnitrolsäure; dementsprechend entsteht Nitroglyoxim glatt durch Einw. von HNO_3 auf Methazonsäure. — Die von ULPJANI u. DE DOMINICIS (Gazz. chim. ital. 42. I. 209; C. 1912. I. 1546) bei der Einw. von NO_2 auf Glyoxim erhaltene Säure $C_2H_3O_3N_3 + \frac{1}{2}H_2O$ ist ein zur Hauptsache aus Glyoxim und Nitroglyoxim bestehendes Gemisch. Die Wrkg. des NO_2 stimmt also im wesentlichen mit der der HNO_3 überein; nur bleibt unter ULPJANIS Versuchsbedingungen ein großer Teil des Ausgangsmaterials unverändert.

Experimenteller Teil. Zur Darst. von *Nitroglyoxim* löst man 2 g gepulvertes Glyoxim durch Schütteln mit 10 ccm W. u. $30-35$ ccm reinem Ä., versetzt die $14-15^\circ$ w. Lsg. im Laufe von 10 Min. allmählich mit 5 g konz. HNO_3 (Beschaffenheit s. o.) der D. $1,4-1,41$, wobei man die Temp. auf $16-20^\circ$ hält, läßt unter häufigem Schütteln noch 80 Min. bei $14-15^\circ$ stehen, wäscht die äth. Schicht 5-mal mit je 10 ccm W., trocknet mit 5 g geschmolzenem $CaCl_2$, engt nach $\frac{1}{2}$ Stde. die Lsg. rasch im Luftstrom oder Vakuum ein und fällt mit Gasolin; Ausbeute $1,4-1,65$ g. Zur Erzielung dieses Resultates ist es notwendig, die äth. Lsg. möglichst von jeder Spur HNO_3 und wohl auch W. zu befreien, widrigenfalls ein schwer krystallisierendes und leicht zersetzliches Präparat in unbefriedigender Ausbeute erhalten wird. — Nitroglyoxim, $C_2H_3O_3N_3$, bildet weiße, seidenglänzende Nadeln (aus sehr wenig h. W., Ä.-Gasolin oder Aceton-Chlf.), die bei 111° (korr.) kurz nach dem 1. Aufschäumen folgt ein zweites, heftigeres und von lebhafter Gasentw. begleitetes. Beim Erhitzen verpufft es heftig. Ll. in k., sll. in sd. W. mit stark s. Rk., sll. in Ä. und Aceton, unl. in Chlf. und PAe., swl. in k., etwas

leichter in sd. Bzl.; ll. in A. bei Zimmertemp., swl. bei 0°. Schmeckt etwas sauer und brennend. Trocken und rein längere Zeit haltbar; feucht oder nicht ganz rein wird es nach einiger Zeit gelb, etwas klebrig und nimmt einen stechenden, an Formaldehyd erinnernden Geruch an. Die wss. Lsg. riecht bei längerem Stehen nach HCN und zers. sich beim Erwärmen rasch unter Entw. von HCN u. einem formaldehydähnlichen Geruch. Ätzalkalien, Soda und NH_3 bringen in der konz. Lsg. des Nitroglyoxims eine rote, beim Ansäuern verschwindende und beim Alkalisieren zurückkehrende Farbe hervor, die nach einigen Minuten je nach Konzentration zu einem mehr oder minder intensiven Gelb verblaßt; beim Erhitzen der alkal. Lsg. geht die rote Farbe schon in 15–20 Sek. unter Entw. von Gas und schwachem HCN-Geruch in schwaches Citronengelb über. Die Rk. eignet sich zum Nachweis kleiner Mengen Nitroglyoxim. Bei gelindem Erwärmen mit Phenol und H_2SO_4 und nachherigem Verdünnen mit W. entsteht eine schwach rosa gefärbte Lsg., die beim Alkalisieren grün wird. Eisenchlorid ruft in der wss. Lsg. des Nitroglyoxims eine rote, nach wenigen Minuten oder beim Erwärmen an Stärke zunehmende und beim Schütteln mit Ä. nicht in diesen übergehende Färbung hervor (Empfindliche Rk.). — Beim Eindampfen der Lsg. in konz. HNO_3 auf dem Wasserbad hinterbleibt Oxalsäure.

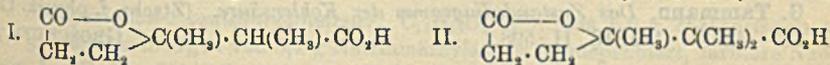
Beim Übergießen von Nitroglyoxim mit konz. NH_3 (D. 0,888) von 0° verwandelt es sich in ein scharlachrotes Krystallpulver des Ammoniumsalses; ll. in verd. NH_3 mit roter, bald verblässender Farbe. — $\text{K}\cdot\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4\text{N}_3$, terracottafarbige Nadeln (aus absol. alkoh. Lsg.), explodiert beim Erhitzen; verändert am Sonnenlicht sein Aussehen nicht. — $\text{Ag}\cdot\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4\text{N}_3 + \text{H}_2\text{O}$, ponceaurote Nadeln, verpufft beim Erwärmen, ist aber weniger explosiv als das K- oder Pb-Salz; zers. sich im Vakuum allmählich bei 50–60°. Beim Kochen mit W. entsteht eine fast farblose Lsg., die bald einen formaldehydähnlichen Geruch annimmt. — $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4\text{N}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, dunkelgrüne, fast schwarze, stark stahlgänzende Nadeln, zers. sich im Vakuum allmählich bei 50–60°. — Sämtliche Salze des Nitroglyoxims zers. sich bei wochenlangem Aufbewahren schon bei Zimmertemp. — $\text{Pb}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4\text{N}_3)_2$, dicker, eigelber Nd., eignet sich zum Nachweis kleiner Mengen Nitroglyoxim; charakteristisch ist, daß die Fl. in der die Fällung entsteht, bei 3–4 Min. langem Kochen fast farblos und klar wird. — Hydrazinsalz, $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4\text{N}_3$, hell ziegelrot, krystallinisch, schäumt bei raschem Erhitzen bei 95° (korr.; unscharf) auf; ll. in W. mit orangeroter, beim Stehen oder Erwärmen in Gelb übergehender Farbe; unl. in Chlf., Ä. und Aceton, zers. sich anscheinend beim Schütteln mit letzterem; kaum l. in k., ll. in w. A. ohne Färbung, mit verd. wss. Alkali bräunlichgelb. — Beim Kochen des Hydrazinsalzes mit Aceton entstehen farblose Nadeln (aus Ä.-Gasolin), die sich in vielen Rkk. dem Nitroglyoxim ähnlich verhalten, aber eine andere Zus. haben.

Dibenzoylnitroglyoxim, $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{N}_3 = (\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})\text{ON} : \text{CH}\cdot\text{C}(\text{NO}_2) : \text{NO}\cdot(\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)$, aus Nitroglyoxim in W. mit Benzoylchlorid und KOH; weiße Nadeln (aus sd. A. oder Bzl.), schäumt bei 151,5° (korr.; Vorbad 130°) auf; kaum l. in W., swl. in k., wl. in sd. A., zll. in sd. Bzl. — Als Zersetzungsprodd. der wss. Nitroglyoximlsg. beim Erhitzen ließen sich feststellen: Stickoxydul (24,63%), Stickstoff (3,9%), Stickoxyd, Kohlensäure (17%), Cyanwasserstoff, Ameisensäure (4,53%), Oxalsäure (4,46%), flüchtige, ölige S., aldehydartige Substanz, Hydroxylamin und Ammoniak. — Überführung der Methazonsäure in Nitroglyoxim (von E. Bamberger u. Jul. Potschiwanscheg). Man zers. die konz. Lsg. von methazonsaurem K mit konz. Natriumnitritlsg., läßt bei 0–4° unter Schütteln langsam 2-n. H_2SO_4 zutropfen, bis die anfangs dunkelorange Farbe in helles Gelb umgeschlagen ist, und diese Nuance sich bei weiterem Zusatz nicht mehr ändert, fügt dann NaCl zu, äthert wiederholt aus u. verfäht weiter wie oben. — ULPIANIS „ $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4\text{N}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}^{\text{“}}$

aus Glyoxim und Stickstoffdioxyd (von E. Bamberger und Marie Finkelstein). Aus dem Präparat von ULPANI ließ sich durch Digerieren mit Aceton reines Glyoxim abscheiden. Die Isolierung des Nitroglyoxims aus der Acetonlsg. gelang durch fraktionierte Fällung mit Chlf. und schließlich Abscheidung als Bleisalz. Offenbar ist in der Substanz von ULPANI noch ein weiterer Stoff in vermutlich sehr geringer Menge zugegen. — Konz., wss. Lsgg. von *Glyoxim* scheiden bei Zusatz von gesättigtem Kupferacetat sofort tief dunkelbraune, voluminöse Flocken ab; bei stärkerer Verd. tritt anfangs nur Braunfärbung, nach einigem Stehen erst der Nd. auf. Die Rk. eignet sich zum *Nachweis von Glyoxim*. — Alkoh. Glyoximlsgg. scheiden auf Zusatz von alkoh. Kali oder Hydrazin die entsprechenden Salze in farblosen Nadeln ab. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2740—58. 28, 9. [29/7.] Zürich. Analyt.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule) HÖHN.

Max Oppenheimer, *Über die Einwirkung von verdünnter Natronlauge auf Glycerinaldehyd und Dioxyaceton*. Werden *Dextrose*, *Glycerinaldehyd* oder *Dioxyaceton* bei Zimmertemp. oder noch besser bei 37 oder 40° der Einw. von $\frac{1}{1}$ -n. NaOH unterworfen, so bilden sich beträchtliche Mengen von *d-l-Milchsäure*. Am raschesten reagiert Dioxyaceton, am langsamsten *Dextrose*. (Biochem. Ztschr. 45. 134—39. 25/9. Frankfurt a. M. Städt. chem.-physiol. Inst.) HENLE.

Victor John Harding, *β -Oxy- α,β -dimethyladipinsäure und β -Oxy- α,α,β -trimethyladipinsäure*. Bei der Kondensation von 15 g Lävulinsäureäthylester u. 17 g α -Brompropionsäureäthylester (vgl. DUDEN, FREIDAG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 953; C. 1903. I. 1017) in Bzl. durch 7 g Zink und Zers. des Prod. durch Eis und verd. HCl erhält man 70% eines Gemisches, Kp. 160—170°, von *β -Oxy- α,β -dimethyladipinsäureäthylester* und *β -Oxy- α,β -dimethyladipinsäureäthylesterlacton*, das bei 6-stdg. Erhitzen mit konz. HCl in *β -Oxy- α,β -dimethyladipinsäurelacton*, $C_8H_{12}O_4$ (I.), Prismen aus Ä., F. 98°, einbasische S., neutralisiert beim Kochen 2NaOH, läßt sich nicht verestern, übergeht. — Analog entsteht aus Lävulinsäureäthylester und α -Bromisobuttersäureäthylester *β -Oxy- α,α,β -trimethyladipinsäureäthylester*, $C_{11}H_{18}O_5 = C_2H_5O_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$, farbloses Öl, Kp. 171—175°, mit dem entsprechenden Esterlacton vermischt. — *β -Oxy- α,α,β -trimethyl-*



adipinsäure, $C_9H_{16}O_5 = HO_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, aus dem Diäthylester bei $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen mit alkoh. KOH und Zers. des K-Salzes durch die erforderliche Menge HCl, gelbes Öl; zerfällt beim Destillieren der Lsg. in 20% ig. H_2SO_4 mit Wasserdampf in Isobuttersäure und Lävulinsäure. — *β -Oxy- α,α,β -trimethyladipinsäurelactonäthylester*, $C_{11}H_{18}O_4$, aus *β -Oxy- α,α,β -trimethyladipinsäurediäthylester* beim Erhitzen mit PBr_5 , Eingießen des Prod. in A. und dann in W., 4-stdg. Kochen des Öles mit Diäthylanilin u. Eingießen in verd. HCl, farbloses Öl, Kp. 165—168°. — *β -Oxy- α,α,β -trimethyladipinsäurelacton*, $C_9H_{14}O_4$ (II.), aus *β -Oxy- α,α,β -trimethyladipinsäureäthylester* bei 4-stdg. Erhitzen mit gesättigtem wss. HBr, farblose Prismen aus Ä., F. 108—109°. (Journ. Chem. Soc. London 101. 1590—95. August. Montreal. MC GILL Univ.) FRANZ.

Edward Percy Frankland und Henry Edgar Smith, *Die Einwirkung aliphatischer Amine auf symm. Dibrombernsteinsäure*. Teil II. *Allylamin*. (Teil I: Journ. Chem. Soc. London 101. 57; C. 1912. I. 894.) *Diallylaminobornsteinsäure*, $C_{10}H_{18}O_2N_2 = C_3H_5 \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot C_3H_5$, aus 12 Dibrombernsteinsäure in 100 ccin absol. A. u. 10 g Allylamin bei 6-stdg. Erhitzen, Tafeln aus W.,

zers. sich bei 266°, unl. in A., Ä., wl. in h. W., ll. in konz. SS., NH₃; in W. ist die Ausbeute viel schlechter. C₁₀H₁₆O₄N₂·HCl, sechseckige Tafeln aus alkoh. HCl, F. 176° (Zers.), ll. in W., wl. in A., unl. in Ä., die wss. Lsg. ist stark sauer. Cu·C₁₀H₁₆O₄N₂, zers. sich bei 262–263°. — *Mononitrosodiallylaminobernsteinsäure*, C₁₀H₁₆O₅N₃, aus Diallylaminobernsteinsäurehydrochlorid in W. u. AgNO₃, Prismen aus W., F. 167° (Zers.), unl. in A., Ä., wl. in h. W.; die Dinitroverb. scheint nicht zu existieren. — *Tetrabromdipropylaminobernsteinsäure*, C₁₀H₁₆O₄N₂Br₄, aus 11,5 g Diallylaminobernsteinsäure und 16,3 g Brom in konz. HBr in einer Kältemischung, wird aus konz. HCl durch W. amorph gefällt, zers. sich bei 184°, wl. in k. W. und organischen Fl., ll. in konz. SS.; wird beim Erhitzen mit W., A., HCl, Eg. unter Abspaltung von 1 CO₂ und Dipropylamin zersetzt. (Journ. Chem. Soc. London 101. 1724–29. August. Birmingham. Edgbaston. Univ. Chem. Department.)

FRANZ.

A. Fernbach, *Über eine neue Form von löslicher Stärke*. (Vgl. C. MALFITANO und A. MOSCHKOW, C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 443; C. 1912. I. 1103.) Gießt man unter kräftigem Rühren einen 1–2%ig. Stärkekleister aus gewöhnlicher Kartoffelstärke in überschüssiges Aceton, so erhält man einen flockigen Nd., der nach dem Zerreiben mit Aceton und Trocknen im Vakuum ein weißes, leichtes Pulver darstellt, welches nicht nur in h., sondern auch in k. W. so gut wie vollständig l. ist. Diese Form von l. Stärke besitzt vor den bisher erhaltenen auf andere Weise dargestellten Prodd. den Vorzug, keinerlei Reduktionsvermögen zu zeigen. Durch Malzextrakt wird diese l. Stärke ebenso wie das Ausgangsprod. leicht verzuckert; die wss. leicht durch Papier filtrierbare Lsg. wird durch Jod intensiv gebläut. Bei Verwendung eines konzentrierteren Kleisters entsteht eine in k. W. nur teilweise l. Stärke. — Auch die nach dem Verf. von FERNBACH-WOLFF (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1403; C. 1905. II. 121) erhaltene l. Stärke, die aber in k. W. völlig unl. ist, liefert, wenn ihre h. bereitete Lsg. durch Aceton oder absol. A. gefällt wird, ein ähnliches Präparat wie das obige, jedoch ist die k. bereitete wss. Lsg. weniger klar. — Die neue Form der l. Stärke zeigt wie der ursprüngliche Stärkekleister die Erscheinungen der Rückbildung. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 617–18. [30/9.*].)

DÜSTERBEHN.

G. Tammann, *Das Zustandsdiagramm der Kohlensäure*. (Ztschr. f. physik. Ch. 80. 737–42. — C. 1912. II. 598.)

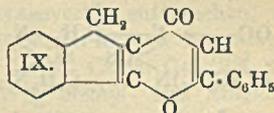
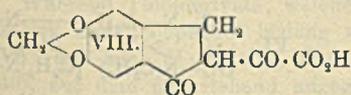
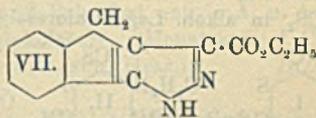
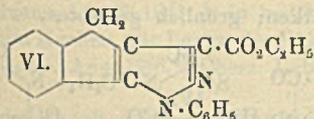
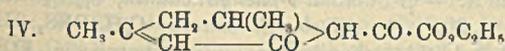
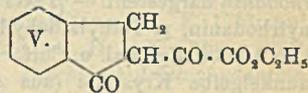
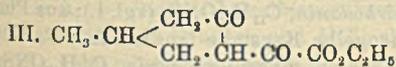
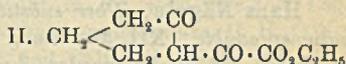
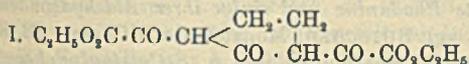
GROSCHUFF.

George H. Burrows und Gilbert N. Lewis, *Das Gleichgewicht zwischen Ammoniumcarbonat und Ammoniumcarbamat in wässriger Lösung bei 25°*. Da die Carbaminsäure eine sehr schwache S. ist, ist ihr Ammoniumsalz stark hydrolysiert, und die Umwandlung des Salzes in Carbonat läßt sich durch folgende Gleichung darstellen: NH₄·OH + NH₂·COOH = 2NH₄⁺ + CO₃⁻. Wenn diese Annahme richtig ist, dann muß das Quadrat der Carbamatkonzentration ungefähr proportional der dritten Potenz der Carbonatkonzentration sein. In der Tat ist das auch der Fall, wie eine experimentelle Unters. zeigte. (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 993 bis 995. August. [13/6.] Boston. Mass., Research Lab. of Physical Chemistry Massachusetts-Inst. of Technology.)

LEIMBACH.

Siegfried Ruhemann, *Studien über cyclische Ketone*. Teil I. Fügt man 14,6 g Oxalsäureäthylester und 4,2 g Cyclopentanon zu 6,8 g Natriumäthylat, in Ä. suspendiert, und zers. das Prod. nach 24 Stdn. mit verd. H₂SO₄, so erhält man *Cyclopentanon-2,5-dioxalsäureäthylester*, C₁₃H₁₆O₇ (I), tiefgelbe Tafeln aus A., F. 114 bis 115°, wl. in Ä., k. A., ll. in Chlf., gibt mit FeCl₃ in A. eine tiefrotbraune Färbung; löst sich in konz. H₂SO₄ mit tiefgelber Farbe u. wird durch W. wieder

gefällt; vereinigt sich in Ä. mit Phenylhydrazin zur *Verb.* $C_{13}H_{16}O_7 \cdot 2C_6H_5N_2$, farblose Krystalle, unl. in Ä. Bei der Hydrolyse mit verd. KOH geht der Ester in *Cyclopentanon-2,5-dioxalsäure*, $C_9H_8O_7$, gelbe Nadeln aus W., F. 210° (Gasentw.) nach dem Dunkelwerden bei 195°, über. — Als öliges Nebenprod. der Kondensation entsteht *Cyclopentanon-2-oxalsäureäthylester*, $C_9H_{14}O_4$ (II.), Nadeln, F. 26—27°, Kp.₁₆ 152—153°; $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lsg. tiefrot. — 1-Methylcyclopentan-3-on kondensiert sich nur mit 1 Mol. Oxalester zu *1-Methylcyclopentan-3-on-4-oxalsäureäthylester*, $C_{10}H_{14}O_4$ (III.), gelbliches Öl, Kp.₁₄ 150°; $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lsg. tiefrot. — *1,3-Dimethyl-Δ³-cyclohexen-5-on-6-oxalsäureäthylester*, $C_{12}H_{16}O_4$ (IV.), aus 6,2 g 1,3-Dimethyl-Δ³-cyclohexen-5-on und 7,5 g Oxalester in Ggw. von 3,4 g Natriumäthylat, in Ä. suspendiert, gelbe Nadeln aus verd. A., F. 132—133°, ll. in A.; $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lsg. tiefbraun; bei der Hydrolyse mit verd. KOH entsteht *1,3-Dimethyl-Δ³-cyclohexen-5-on-6-oxalsäure*, $C_{10}H_{14}O_4$, gelbe Prismen aus W., F. 178° (Zers.) nach dem Erweichen bei 170°.

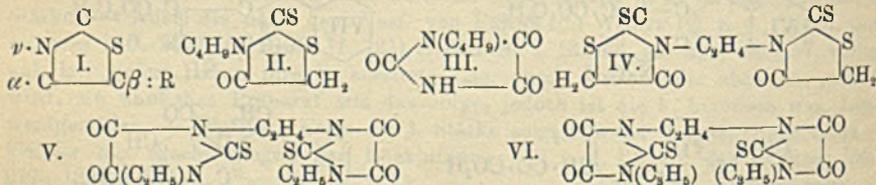


1-Hydrindon-2-oxalsäureäthylester, $C_{18}H_{18}O_4$ (V.), aus 6,6 g α -Hydrindon und 7,4 g Oxalester in Ggw. von 3,4 g Natriumäthylat, in Ä. suspendiert, farblose Nadeln aus A., F. 74—75°, sl. in h. A.; $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lsg. dunkelbraun; vereinigt sich mit Phenylhydrazin in Ä. zu *Verb.* $C_{13}H_{12}O_4 \cdot C_6H_5N_2$, farblose Krystalle, verliert leicht Phenylhydrazin. — *1-Hydrindon-2-oxalsäure*, $C_{11}H_8O_4$, aus dem Äthylester beim Digerieren mit verd. KOH, gelbliche Nadeln aus A., F. 214° (Zers.) nach dem Erweichen bei 210°, wl. in sd. W., zl. in h. Essigester, A. — *1-Phenyl-4,5-indenopyrazol-3-carbonsäureäthylester*, $C_{19}H_{16}O_2N_2$ (VI.), aus 1-Hydrindon-2-oxalsäureäthylester in wenig A. bei $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen mit Phenylhydrazinhydrochlorid u. etwas HCl, gelbliche Nadeln aus verd. A., F. 117—118°, ll. in A.; beim Digerieren mit alkoh. KOH entsteht *1-Phenyl-4,5-indenopyrazol-3-carbonsäure*, $C_{17}H_{12}O_2N_2$, fast farblose Nadeln aus verd. A., F. 250—251° (Zers.), wl. in Bzl., zl. in Ä., ll. in h. verd. A., die auch beim Erhitzen von 1-Hydrindon-2-oxalsäure in viel W. mit Phenylhydrazinhydrochlorid in verd. HCl erhalten wird; Ag- $C_{17}H_{11}O_2N_2$, Nd., unl. in Wasser. — *4,5-Indenopyrazol-3-carbonsäureäthylester*, $C_{13}H_{12}O_2N_2$ (VII.), aus 1-Hydrindon-2-oxalester in A. und Hydrazinhydrochlorid in verd. HCl, farblose Prismen aus A., F. 174°; die Hydrolyse mit alkoh. KOH ergibt *4,5-Indenopyrazol-3-carbonsäure*, $C_{11}H_8O_2N_2$, Krystalle, F. 310° (Zers.), swl. in sd. W., fast unl. in organischen Fl. — *5,6-Methylendioxy-1-hydrindon-2-oxalsäure*, $C_{12}H_8O_6$ (VIII.), aus *5,6-Methylendioxy-1-hydrindon* in Bzl. bei 3-stdg. Erhitzen der Mischung von

Oxalester mit einer Suspension von Natriumäthylat in Bzl., Zers. des Prod. mit verd. HCl und Hydrolyse des entstandenen Esters mit verd. KOH, gelbe Nadeln aus A., F. 260° (Zers.) nach dem Erweichen bei 255°, wl. in sd. A.; FeCl₃ färbt die alkoh. Lsg. tiefbraun.

6-Phenyl-2,3-indeno-4-pyron, C₁₈H₁₂O₂ (IX.), aus 6,6 g α-Hydrindon, 3,4 g Natriumäthylat, in Ä. suspendiert, u. 8,7 g Phenylpropionsäureäthylester (Journ. Chem. Soc. London 93. 1281; C. 1908. II. 800), fast farblose Nadeln mit 1 H₂O aus verd. A., F. 169°, unl. in W., swl. in Ä., PAe., ll. in A. (C₁₈H₁₂O₂)₂ · H₂PtCl₆, gelbe Tafeln. — 1,3-Dimethyl-Δ³-cyclohexen-5-on und Cyclohexan-3,6-dion-2,5-dicarbon-säureäthylester konnten nicht mit p-Nitrosodimethylanilin kondensiert werden, da sie zu m-5-Xylenol bezw. Δ¹-Cyclohexen-3,6-dion-2,5-dicarbonsäureäthylester unter gleichzeitiger B. von p-Tetramethyldiaminoazoxybenzol oxydiert wurden. (Journ. Chem. Soc. London 101. 1729—39. August. Cambridge. Univ. Chem. Lab.) FRANZ.

Hans Nägele, Über substituierte Rhodanine und einige ihrer Aldehydkondensationsprodukte. XII. Mitteilung (XI. vgl. BUTSCHER, Monatshefte f. Chemie 32. 9; C. 1911. I. 1053). Es wurden β-m-Toluytal-v-phenylrhodanin u. β-Cuminal-v-phenylrhodanin dargestellt. — β-m-Toluytal-v-phenylrhodanin, C₁₇H₁₃ONS₂ (vgl. I.); aus Phenylrhodanin, m-Toluylaldehyd u. Eg.; citronengelbe Krystalle (aus sd. A.); F. 200°; l. in Aceton, Eg., Bzl. u. Chlf., wl. in Ä. — β-Cuminal-v-phenylrhodanin, C₁₉H₁₇ONS₂; dunkelgelbe Krystalle (aus A.); F. 204°. — v-Isobutyrlhodanin, C₇H₁₁ONS₂ (II.); man läßt auf das K-Salz der Isobutyldithiocarbaminsäure (aus Isobutylamin, KOH und CS₂ in alkoh. Lsg.) Chloressigester einwirken; grünlich gefärbtes, widerlich

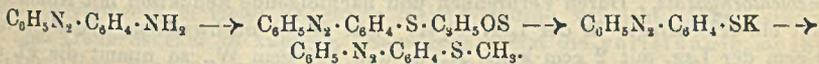


riechendes Öl; Kp.₁₁₋₁₂ 160°; kondensiert sich in Eg. mit Aldehyden zu nachstehend beschriebenen Verbb. — β-Benzal-v-isobutyrlhodanin, C₁₄H₁₆ONS₂; citronengelbe Krystalle (aus A.); F. 117°. — β-o-Oxybenzal-v-isobutyrlhodanin, C₁₄H₁₆O₂NS₂; chromgelbe, lockere Nadeln (aus PAe.); F. 184°. — β-p-Oxybenzal-v-isobutyrlhodanin, kristallinisches Pulver von hochgelber Farbe; F. 153°. — β-p-Methoxybenzal-v-isobutyrlhodanin, C₁₅H₁₇O₂NS₂; chromgelbe Krystalle (aus h. A.); F. 115°. — β-Dimethyl-p-aminobenzal-v-isobutyrlhodanin, C₁₆H₂₀ON₂S₂; zinnoberrotes, kristallinisches Pulver (aus A.); F. 156°. — β-Methylen-3,4-dioxybenzal-v-isobutyrlhodanin, C₁₆H₁₆O₂NS₂; licht chromgelb gefärbte Krystalle; F. 122°. — Isobutylparabansäure, C₇H₁₀O₂N₂ (III); aus isobutylthiocarbaminsäurem K u. Chlorameisensäureäthylester wird Isobutylsenföhl dargestellt; dieses wird mit alkoh. NH₃ in Isobutylthioharnstoff übergeführt, in die alkoh. Lsg. desselben Cyangas eingeleitet, die Fl. mit konz. HCl eingedampft und die Lsg. der Isobutylthioarabansäure mit Silbernitrat in das Ag-Salz der Isobutylparabansäure übergeführt, aus dem Salz mit H₂S die S. freigemacht; Schüppchen (aus h. W.); F. 125°.

Äthylenrhodanin, C₈H₈O₂N₂S₂ (IV.); aus Äthylendiamin, KOH, CS₂ u. A., und darauffolgende Rk. mit Chloressigester; schwach gelbe, swl. Krystalle (aus Bzl.); F. 194°; l. in Toluol. — Die meisten Aldehydkondensationsprodd. zers. sich vor dem Schmelzen. — β,β'-Benzal-v-äthylenrhodanin, C₂₀H₁₆O₂N₂S₂; dunkelgelbe Krystalle (aus Eg.); F. 265°. — β,β'-p-Oxybenzal-v-äthylenrhodanin, C₂₂H₁₆O₄N₂S₂; braungelbe Krystalle; wird über 200° dunkelbraun, bei 300° schwarz, ohne zu schmelzen. —

β, β' -*m*-Nitrobenzal-*v*-äthylenrhodanin, $C_{22}H_{14}O_6N_4S_4$; lichtgelbe Krystalle; werden bei 220° dunkler, bei 235° braun und schm. bei 258° . — β, β' -Dimethyl-*p*-amino-*v*-äthylenrhodanin, $C_{26}H_{20}O_2N_2S_4$; zinnoberrot; F. 212° . — β, β' -Methoxybenzal-*v*-äthylenrhodanin, $C_{24}H_{20}O_4N_2S_4$; dunkelgelbes, krystallinisches Pulver; wird bei 230° braun und schmilzt bei 262° . — β, β' -*p*-Oxy-*m*-methoxybenzal-*v*-äthylenrhodanin, $C_{24}H_{20}O_6N_2S_4$; (Vanillalverb.); hochgelbes, krystallinisches Pulver; färbt sich bei 200° dunkler, wird bei 220° dunkelbraun; F. 270° . — β, β' -Cinnamal-*v*-äthylenrhodanin, $C_{26}H_{20}O_2N_2S_4$; chromgelbes Pulver (aus A.); zers. sich bei 210° , wird dunkelbraun u. schm. bei 235° . — Diäthyläthylenthioharnstoff, $C_8H_{16}N_4S_2 = (C_2H_5NH \cdot CS \cdot NH_2)_2$, C_2H_4 ; aus Äthylendiamin, Chlorhydrat, KOH u. Äthylsenfö in alkoh. Lsg.; Nadeln und kurze Prismen (aus W.); F. 132° ; ll. in Aceton und Chlf., zll. in Eg., Ä. und Bzl.; gibt in alkoh. Lsg. mit Cyangas und HCl Diäthyläthylenthioaparabansäure, $C_{13}H_{14}O_4N_4S_2$ (V.); schwach gelbe, atlasglänzende Krystalle (aus A.); färbt sich über 190° dunkler, beginnt bei 210° sich zu zers., wird schwarz und ist bei 260° noch nicht geschmolzen; l. in Aceton, wl. in Chlf., fast unl. in Ä.; wird in alkoh. Lsg. durch wss. Silbernitratlsg. entschweifelt zur Diäthyläthylenparabansäure, $C_{12}H_{14}O_6N_4$; weiße Krystalle (aus h. A.); F. 168° ; ll. in Aceton und Chlf., wl. in Eg. und Bzl., unl. in Ä. — Diallyläthylenthioaparabansäure, $C_{14}H_{14}O_6N_4S_2$ (VI.); aus Diallyläthylenthioharnstoff, mit Cyangas und HCl; zll. gelbe Schüppchen (aus A.); F. 175° ; unl. in W.; geht mit Silbernitrat in Diallyläthylenparabansäure, $C_{14}H_{14}O_6N_4$, über; Blättchen; F. 182° ; l. in A., Eg., Aceton, Chlf. u. Bzl. — Diäthyläthylenthiohydantoin, $C_{13}H_{15}O_2N_4S_2$; aus Diäthyläthylenthioharnstoff u. Monochloressigsäure beim Erwärmen; Nadeln (aus A.); F. 184° ; l. in k. Chlf., h. Eg. und Bzl.; fast unl. in Ä. u. Aceton; gibt beim Kochen mit Lauge die Rkk. der Thioglykolsäure. (Monatshefte f. Chemie 33. 941–65. Aug. [7/6.*] Chem. Lab. von R. ANDREASCH, Graz.) BLOCH.

John Jacob Fox und Frank George Pope, *Thiolazosubstitutionsderivate des Benzols*. Während Thiolderivate, welche den Oxyzoverbb. entsprechen, aus Diazoniumsalzen und Thiophenol bislang nicht dargestellt werden konnten, gelang es den Vff. (vgl. auch HANTZSCH, FEESE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28. 3241; C. 96. I. 449), auf dem nachstehend angegebenen Weg Methyl- und Äthyläther des Benzolazophenylmercaptans zu erhalten.

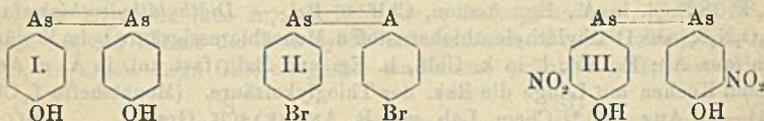


Beide sind beständige feste Verb., welche den Äthern des Benzolazophenols gleichen; sie geben HCl- u. Platinsalze und verbinden sich mit W. zu Substanzen vom Typus $(C_6H_5N_2 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot R)_2 \cdot H_2O$. Die Kurve des Absorptionsspektrums nimmt eine Zwischenlage zwischen der von Benzolazophenetol und von Aminoazobenzol ein, ist aber von der gleichen Art. Die Lsgg. der Thioazoverbb. in starken Mineralsäuren sind purpurfarben.

Experimentelles. Benzolazophenylmethylmercaptan (Benzolazophenylmethylsulfid), $C_{13}H_{12}N_2S$; aus diazotiertem Aminoazobenzol und Kaliumxanthogenat bei etwa 75° ; der mit Benzol extrahierte Xanthogenester wird mit alkoh. KOH behandelt und die Fl. mit überschüssigem Methyljodid erhitzt; harte, orangefarbige, ll. Nadeln (aus 60%ig. A. oder 90%ig. Essigsäure); F. 83 – 84° ; unl. in Alkalien. — $C_{13}H_{12}N_2S \cdot HCl$; rötlichbraunes, metallglänzendes Pulver; zers. sich wenig über 100° ; geht an feuchter Luft über in das Hydrat, $C_{13}H_{12}N_2S \cdot \frac{1}{2}H_2O$; hellfarbig. — $(C_{13}H_{12}N_2S)_2 \cdot H_2PtCl_6$; violettes Pulver. — Benzolazophenyläthylmercaptan (Benzolazophenyläthylsulfid), $C_{14}H_{14}N_2S$; gelber als die Methylverb., F. 72° . — $C_{14}H_{14}N_2S \cdot HCl$; zersetzt sich unter 100° . — *p*-Nitrobenzolazophenylmethylmercaptansulfid, $C_{13}H_{11}O_2N_2S$; aus diazotiertem *p*-Nitroanilin und alkal. Thiophenol bei 0° ; das

Filtrat von dem als Hauptprod. entstehenden p-Nitrodiazobenzolthiophenyläther wird mit CO_2 gesättigt und in CO_2 -Atmosphäre gekocht, der Nd. in alkoh. KOH gelöst und mit Methyljodid erhitzt; Nadelchen (aus 85%ig. Essigsäure); F. 137°; l. in A., Bzl. und Chlf.; gibt mit konz. H_2SO_4 eine rötlichbraune Lsg. (Journ. Chem. Soc. London 101. 1498—1503. Juli. East London College.) BLOCH.

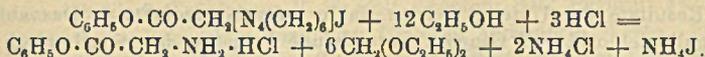
Pio Lami, *Über einige Derivate des Dioxydiaminoarsenobenzolchlorhydrats, ihre Synthese, Identifizierung und pharmazeutische Herrichtung.* Nach einer eingehenden Besprechung des Wesens der Chemotherapie mit besonderer Berücksichtigung der Arbeiten EHRLICHS beschreibt Vf. seine eigenen Arbeiten. Die *Synthese des Dioxydiaminoarsenobenzols* schließt sich an die EHRLICHSche Synthese des Arsenobenzols an. Behandelt man Arsenobenzol in wss. Lsg. in Ggw. von AlCl_3 mit H_2O_2 , so tritt in das Molekül in p-Stellung zu As je 1 Hydroxyl ein (I.) unter geringer Erwärmung und B. von O. Das gleiche tritt ein durch Herst. des Bromderivats (II.) nach der FITTINGSchen Synthese und Verseifen durch NaOH. Das gebildete *Dioxyarsenobenzol* (I.) gibt bei Behandlung mit HNO_3 bei niedriger Temp. *Dioxydinitroarsenobenzol* (III.), aus welchem durch nascierenden H *Dioxydiaminoarsenobenzol*, $(\text{NH}_2)(\text{OH}) : \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{As} = \text{As} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 : (\text{OH})(\text{NH}_2)$, entsteht, dessen Chlorhydrat therapeutische Verwendung findet.



Durch Behandlung des letzteren mit fixem Alkali scheidet sich das Dioxydiaminoarsenobenzol wieder aus, bei weiterem Zusatz von Alkali entsteht unter Substitution von 2 Atomen Metall ein ll. Prodd., welches sich gut zu Injektionszwecken eignet. Beide Hydroxylwasserstoffatome sind leicht durch Alkyl ersetzbar. Das *Athylderivat*, $(\text{NH}_2)(\text{OC}_2\text{H}_5) : \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{As} = \text{As} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 : (\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{NH}_2)$, ist gelbgrünlich gefärbt, riecht knoblauchartig, wl. in W. — *Identitätsrkk. des Dioxydiaminoarsenobenzolchlorhydrats.* Durch Verbrennen und nachfolgende Reduktion mit Kohle entsteht ein Arsenring. In der Lsg. ist As nicht direkt nachweisbar. Versetzt man 10 ccm der Lsg. mit 2 ccm konz. H_2SO_4 und 300 ccm W., so nimmt die Fl. auf Zusatz von BaCl_2 eine rote Färbung an, auf weiteren Zusatz von BaCl_2 geht die Farbe in Gelborange über. Das Filtrat gibt nach dem Neutralisieren mit Alkali sämtliche As-Rkk. Diese Methode eignet sich auch zur quantitativen Best. des As als Mg_2AsO_7 . Es wurde so ein Gehalt von 35,6—35,85% As ermittelt. — *Oxydationsmittel* färben die wss. Lsg. blutrot, Reduktionsmittel zunächst grün, dann farblos. — Vf. gibt sodann noch ausführliche Hinweise zwecks Herrichtung von Lsgg. für den pharmazeutischen Gebrauch, betreffs derer auf das Original verwiesen wird. (Boll. Chim. Farm. 51. 469—78. Juli. [Juni.] Verona. Städtisches Krankenhaus.) GRIMME.

C. Mannich und W. Drauzburg, *Über die Glykokollester einiger Phenole.* Zur Darst. der Glykokollester geht man von den Chloressigestern der Phenole aus, welche durch Einw. von Chloracetylchlorid auf die äth. Lsg. der Phenole in Ggw. von Pyridin leicht zu erhalten sind. Diese Chloressigester, die ebenso wie die Bromessigester zu träge reagieren, verwandelt man durch Umsetzen mit NaJ in Acetonlsg. in die korrespondierenden Jodessigester; letztere vereinigen sich im Dunkeln in Chloroformlsg. mit Hexamethylentetramin zu salzartigen, kristal-

linischen, in W. mit saurer Rk. ll. Additionsprodd. Durch alkoh. HCl werden diese Prodd. gemäß der Gleichung:

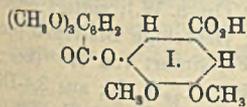


in Glykokollphenylester, Methylendiäthyläther und Ammoniumsalz zerlegt. Die Ausbeute an Glykokollphenylester ist mäßig. Die freien Glykokollester sind äußerst unbeständige Körper, während die Chlorhydrate krystallinische, in W. mit saurer Rk. ll. Substanzen darstellen.

Chloressigsäurephenylester, $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{COOC}_6\text{H}_5$, Nadeln, F. 45°, Kp.₁₄ 123—126°. — *Jodessigsäurephenylester*, $\text{CH}_2\text{J}\cdot\text{COOC}_6\text{H}_5$, Prismen aus Ä., F. 68°, ll. in Ä. und A. — *Jodessigsäurephenylester und Hexamethylentetramin*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2[\text{N}_4(\text{CH}_2)_6]\text{J}$, weiße Krystalle, F. beim raschen Erhitzen gegen 164° unter Zers., ll. in W. — *Salzsaurer Aminoessigsäurephenylester*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2\cdot\text{HCl}$, Blättchen, F. 206 bis 208°, l. in W. mit schwach saurer Rk. — *Chloressigsäureguajacolester*, $\text{CH}_2\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$, F. 58—59°. — *Bromessigsäureguajacolester*, $\text{CH}_2\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{Br}$, aus Guajacol und Bromacetyl bromid in Ggw. von Pyridin, weiße Nadeln, F. 45°, Kp.₂₆ 181°, ll. in A. und Ä., weniger in PAe. — *Jodessigsäureguajacolester*, $\text{CH}_2\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{J}$, Nadeln aus Ä., F. 36°, ll. in A. und Ä., schwerer in Bzn. — *Jodessigsäureguajacolester und Hexamethylentetramin*, $\text{CH}_2\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2[\text{N}_4(\text{CH}_2)_6]\text{J}$, weiße Blättchen aus 50%ig. Holzgeist, bräunen sich bei 150°, schm. bei 157—158°, ll. in W. mit neutraler Rk. — *Salzsaurer Aminocessigsäureguajacolester*, $\text{CH}_2\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2\cdot\text{HCl}$, weiße, fast geruchlose Krystalle, F. 196°, ll. in W. mit schwach saurer Rk., schmecken schwach nach Guajacol. — *Chloressigsäureester des Eugenols*, $\text{CH}_2\text{:CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$, F. 23°, Kp.₁₃ 187—193°. — *Chloressigsäureester des o-Nitrophenols*, $\text{NO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$, Nadeln, F. 63°. (Arch. der Pharm. 250. 532—38. 5/10. Berlin. Pharm. Inst. d. Univ.)

DÜSTERBEHN.

Emil Fischer und Karl Freudenberg, *Über das Tannin und die Synthese ähnlicher Stoffe. II.* (I. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 915; C. 1912. I. 1709.) Nachdem gezeigt worden war, daß das Tannin ein Derivat des Traubenzuckers, wahrscheinlich eine Verb. mit 5 Mol. Digallussäure ist u. der synthetisch erhaltenen Pentagalloylglucose in vieler Beziehung gleicht, wurde versucht, Digallussäuren mit dem Traubenzucker zu kuppeln. Es wurden zuerst die vollständig methylierten Digallussäuren, bei denen eine glatte B. des Säurechlorids zu erwarten war, dahingehenden Rkk. unterworfen. Zur Synthese des vollständig methylierten Tannins, des *Methylotannins* (HERZIG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 989; Monatshefte f. Chemie 38. 543; C. 1905. I. 933; 1909. II. 1553), wurde die unsymmetrische *Pentamethyl digallussäure* (I.) durch Kuppelung von Trimethylgalloylchlorid mit 3,4-Dimethyläthergallussäure dargestellt, in ihr Chlorid verwandelt und dieses in derselben Weise wie früher das Tricarbo methoxygalloylchlorid mit Glucose gekuppelt. Da Parallelverss. mit Benzoylchlorid u. Zimtsäurechlorid gezeigt hatten, daß α -u.



β -Glucose bei dieser Rk. verschiedene stereoisomere Prodd. liefern, so wurden auch bei den Verss. mit Pentamethyl digalloylchlorid die beiden Formen der Glucose angewendet. In beiden Fällen wurden amorphe Prodd. erhalten, welche nach Analyse und Eigenschaften Verb. von Glucose mit 5 Mol. Pentamethyl digallussäure sein können, deren optische Unters. sie aber als Gemische wahrscheinlich von Stereoisomeren erkennen ließ. Diese synthetischen Prodd. wurden nun mit *Methylotannin* verglichen. Letzteres wurde aus gereinigtem Tannin aus chinesischen Zuckergallen bereitet, ist aber offenbar nach dem optischen Verhalten ebenso wie

das Tannin selbst kein ganz einheitlicher Körper, möglicherweise ein Gemisch von Derivaten der α - und β -Glucose.

Die Resultate der Unters. werden dahin zusammengefaßt: 1. Das aus Pentamethylgalloylchlorid und Glucose entstehende Präparat ist ein Gemisch, wahrscheinlich von 2 stereoisomeren Penta-[pentamethyl-m-digalloyl]-glucosen, deren Mengenverhältnis schwankt, je nachdem man von der α - oder β -Glucose ausgeht. — 2. Das Prod. zeigt so große Ähnlichkeit mit dem ebenfalls als Gemisch zu betrachtenden Methylotannin, daß kein Grund vorliegt, sie als wesentlich verschieden anzusehen. Andererseits aber läßt sich auch kein endgültiger Beweis für die Identität führen. — 3. Die früher geäußerte Vermutung, daß ein wesentlicher Bestandteil des Tannins Pentadigalloylglucose sei, ist durch die neueren Beobachtungen noch wahrscheinlicher geworden.

Die zur Synthese nötige Dimethylgallussäure wurde auf folgende Weise dargestellt: Gallussäure geht mit 1 Mol. Chlorkohlensäuremethylester in erheblicher Menge in unsymm. Monocarbomethoxygallussäure über; wird diese mit Diazomethan behandelt, so bildet sich der Ester einer völlig methylierten Carbomethoxygallussäure, aus welcher durch Verseifung leicht die reine unsymm. 3,4-Dimethyläthergallussäure erhalten wird. Läßt man 2 Mol. Chlorkohlensäuremethylester auf Gallussäure einwirken, so entsteht als Hauptprod. die symm. 3,5-Carbomethoxygallussäure (bequemeres Darstellungsverf. als partielle Verseifung der Tricarbomethoxygallussäure). — Die Acylierung der Gallussäure erfolgt danach zuerst überwiegend nicht in der p-, sondern in der m-Stellung.

Schließlich werden einige, kürzlich erschienenen Publikationen über das Tannin (MANNING und NIERENSTEIN, S. 254, FEIST, S. 254, HERZIG, S. 255 und BIDDLE, KELLEY, S. 918), sowie die darin enthaltenen Angaben besprochen, die zum Teil in Widerspruch zu den früheren Resultaten der Vf. stehenden Ansichten entkräftet.

3,5-Dicarbomethoxygallussäure, $C_{11}H_{10}O_9$; aus Gallussäure in Aceton u. NaOH mit Chlorkohlensäuremethylester und Aceton; Prismen (aus $1\frac{1}{2}$ Tln. Aceton + 10 Tln. W.); zers. sich bei 186—187° (korr.) unter Gasentw.; färbt sich in alkoh. wss. Lsg. mit $FeCl_3$ braun. — *Methylester der 3,4,5-Trioxybenzol-4-methyläther-3,5-dicarbomethoxy-1-carbonsäure*; Krystalle (aus Lg.); F. 70°. — *4-Monomethyläthergallussäure*; sintert schon von 225° an; F. 245° (korr.) ohne Gasentw. (E. FISCHER, PFEFFER, LIEBIGS Ann. 389. 211; C. 1912. II. 337); gibt mit $FeCl_3$ eine rein braune Färbung. — *3-Monocarbomethoxygallussäure*, $C_9H_8O_7$; Nadelchen von mkr. Prismen (aus Methylalkohol u. h. W.); schm. gegen 209° (korr.) unter Gasentw.; in W. weniger l. als Gallussäure (in 7—8 Tln. kochendem W., 200 Tln. W. von 20°); gibt mit $FeCl_3$ in verd. alkoh. Lsg. eine grüne, ins Blaue spielende Färbung; gibt in Ä. mit Diazomethan *3,4,5-Trioxybenzol-3,4-dimethyläther-1-carbonsäure (m,p-Dimethyläther der Gallussäure)*, $C_9H_{10}O_8$; Krystalle (aus 20 Tln. h. W.); sintert gegen 187° (korr.) und schm. bei 195—196° (korr.). — Cd-Salz; viereckige Blättchen (aus h. W.). — *Syringasäure* zeigt ähnliche Unsicherheit im F.; sintert von 198° (korr.) an u. schm. bei 207—208° (korr.). — *Pentamethylgalloylglucose*, $C_{19}H_{20}O_8$; aus 3,4-Dimethyläthergallussäure in NaOH u. Aceton mit Trimethylgalloylchlorid (F. 80°) in Aceton; mkr. glitzernde Würfel oder Tafelchen, oder auch Platten (aus Essigester); F. 194—195 (korr.); ll. in Pyridin, h. Eg. und Chlf., wl. in A. und Bzl., fast unl. in Wasser und Ligroin; wird mit PCl_5 und Chloroform in das *Pentamethyl-m-digalloylchlorid*, $C_{19}H_{18}O_8Cl = (CH_3O)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(OCH_3)_2 \cdot COCl$, übergeführt; Krystalle (aus CCl_4); sintert über 100° u. schmilzt bei 110—111° (korr.). — *Methylester der Säure*, $C_{20}H_{22}O_9$; mikroskopische Prismen; F. 129—130° (korr.). — Das Chlorid geht beim Schütteln mit α -Glucose, Chlf. und Chinolin über in die *Verb. der α -Glucose mit Pentamethyl-m-digallussäure (Penta-[pentamethyl-m-digalloyl]-*

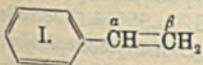
glucose?), $C_{101}H_{102}O_{45}$ (wohl wahrscheinlicher Penta- als Tetra-[pentamethyl-digalloyl]-glucose); amorph; umgelöst aus h. Methylalkohol; beginnt bei 125° zu sintern; gegen 135° bilden sich klare Tröpfchen; ll. in Chlf., Aceton, Bzl., Pyridin; swl. in A. u. Ä.; die Drehung in Bzl. zeigte nach dem Umlösen veränderte Werte. 3% ig. Lsg. $+15,1^{\circ}$ und $+21,7^{\circ}$. — Verb. der β -Glucose mit Pentamethyl-m-digallussäure; die Darst. erfolgte wie bei der α -Verb.; $[\alpha]_D^{25}$ (6% ig. Lsg. in Acetylentetrachlorid) = $+19,5^{\circ}$ und $+10,4^{\circ}$.

α -Pentabenzoylglucose, $C_{41}H_{32}O_{11}$; aus trockener α -Glucose, beim Schütteln mit Chlf., Chinolin und Benzoylchlorid; Krystalle (aus h. A.); sintert gegen 145° , ist bei 157° zu einem Sirup geschmolzen, welcher erst 20° höher zu einer Fl. mit Meniscus zusammenfließt. $[\alpha]_D^{25}$ in Chlf. (0,3855 g gel. zu 4,1440 g) = $+107,6^{\circ}$. — β -Pentabenzoylglucose; entsteht in gleicher Weise aus β -Glucose; Nadeln; sintert gegen 155° und ist bei 187° völlig geschmolzen; $[\alpha]_D^{24}$ in Chlf. (0,2862 g gel. zu 4,5102 g) = $+23,71^{\circ}$. — α -Pentacinnamoylglucose; F. $225-226^{\circ}$. — β -Pentacinnamoylglucose; fließt bei 191° (korr.) zum Sirup und 10° höher zur Fl. mit Meniscus zusammen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2709–26. 28/9. [12/8.] Chem. Inst. Univ. Berlin.)

BLOCH.

K. v. Auwers, Zur Spektrochemie ungesättigter organischer Verbindungen. Über die spektrochemische Wirkung von Alkylen in konjugierten Systemen. Durch zahlreiche Beobachtungen ist festgestellt worden, daß die exaltierende Wrkg., die konjugierte Systeme in spektrochemischer Beziehung auszuüben pflegen, durch den Eintritt von Alkylen herabgedrückt wird. Vf. prüft jetzt, ob der Einfluß der Alkylgruppen von ihrer Schwere und ihrem Bau abhängt. Es ergab sich, daß Äthyl die Exaltation stärker herabdrückt als Methyl, doch gilt dies im wesentlichen nur für das Brechungsvermögen, denn die kleinen Unterschiede in den Dispersionswerten sind praktisch belanglos. Wird die Kette des störenden Alkyls noch weiter verlängert, so ist dies auf die Refraktion ohne Einfluß. Eine Verzweigung in der Kette des störenden Substituenten ruft anscheinend auch keine merkliche Änderung in dem optischen Verhalten hervor. Wesentliche Unterschiede in der störenden Wrkg. der einzelnen Alkyle bestehen also im allgemeinen nicht, so daß man im allgemeinen die spezifischen Exaltationen homologer Verbb. mit genügender Annäherung im voraus berechnen kann.

Vf. prüft dann, ob in gemischten Konjugationen der Ort des störenden Alkyls von Bedeutung für seine Wrkg. ist. Es ergibt sich, daß es im allgemeinen gleichgültig ist, an welcher Stelle des Systems ein störender Substituent eintritt, solange dieser nicht selbst eine neue Konjugation hervorruft. Was im vorstehenden und in früheren Unterss. über die spektrochemische Wrkg. der Alkyle als störender Substituenten gesagt worden ist, gilt nur für Verbb. mit „aktiven“ Konjugationen. Bei Substanzen mit „neutralen“ Konjugationen liegen die Verhältnisse ganz anders, denn hier bewirkt der Zutritt von Alkylen vielfach eine Steigerung der optischen Exaltation. Im Styrol (I.) übt also z. B. ein eintretendes Methyl in β -Stellung keinen, in α -Stellung einen herabdrückenden, in p-Stellung aber einen verstärkenden Einfluß auf die Exaltation aus. Hierbei spielt der chemische



Charakter der Verbb. keine Rolle, denn bei KW-stoffen, Aldehyden, Ketonen und Ester zeigen regelmäßig die p-methylierten Derivate höhere spektrochemische Exaltationen, als die Stammsubstanzen. Bemerkenswert ist, daß die absolute Zunahme der spezifischen Exaltation des Brechungsvermögens in den untersuchten Beispielen fast konstant ist. Auch die Dispersionswerte zeigen im allgemeinen keine großen Abweichungen von den Mittelwerten.

Experimentelles. *Äthylphenylketon*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_2H_5$; Kp.₄₁ 124°, D.²⁰₄ 1,010, $n_D^{15,0} = 1,529\ 00$; $E\Sigma$ für $\alpha + 0,43$, für $D + 0,48$, für $\gamma - \alpha + 31\%$. — *Isopropylphenylketon*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$; Kp.₃₂ 125,5°, D.²⁰₄ 0,984, $n_D^{16,6} = 1,519\ 19$; $E\Sigma$ für $\alpha + 0,51$, für $D + 0,53$, für $\gamma - \alpha + 31\%$. — *Isobutylphenylketon*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$; Kp.₃₈ 137–138°, D.²⁰₄ 0,967, $n_D^{15,3} = 1,513\ 85$; $E\Sigma$ für $\alpha + 0,48$, für $D + 0,52$, für $\gamma - \alpha + 29\%$. — *Semicarbazon*, $C_{13}H_{17}ON_3$; Krystalle aus verd. Methylalkohol; F. 203–209°. — *Tert. Butylphenylketon*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(CH_3)_3$; Kp.₁₈ 110–111°, D.²⁰₄ 0,967, $n_D^{19,2} = 1,508\ 57$; $E\Sigma$ für $\alpha + 0,32$, für $D + 0,34$, für $\gamma - \alpha + 24\%$. — *Undecylphenylketon*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_{11}H_{23}$; F. 46°, Kp.₂₁ 222–223°, D.^{53,4}₄ 0,8969, $n_D^{53,2} = 1,485\ 03$; $E\Sigma$ für $\alpha + 0,53$, für $D + 0,55$, für $\beta - \alpha + 19\%$. — *Benzalacetone*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_3$; F. 41°, D.^{45,2}₄ 1,0097, $n_D^{45,0} = 1,583\ 95$; $E\Sigma$ für $\alpha + 2,62$, für $D + 2,81$, für $\beta - \alpha + 118\%$. — α -Benzalmethyläthylketon, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C_2H_5$; F. 38–39°, D.^{50,3}₄ 0,9875, $n_D^{50,3} = 1,568\ 38$; $E\Sigma$ für $\alpha + 2,40$, für $D + 2,58$, für $\beta - \alpha + 113\%$. — α -Benzalmethylpropylketon, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$; Kp.₁₄ 158–159°, D.^{28,5}₄ 0,9915, $n_D^{38,95} = 1,567\ 97$; $E\Sigma$ für $\alpha + 2,03$, für $D + 2,19$, für $\gamma - \alpha + 123\%$. — α -Benzalmethylisopropylketon, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$; Kp.₁₄ 153°, D.^{24,5}₄ 0,9850, $n_D^{24,6} = 1,566\ 93$; $E\Sigma$ für $\alpha + 2,20$, für $D + 2,37$, für $\gamma - \alpha + 130\%$. — α -Benzalmethyl-*n*-butylketon, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$; F. 38–39°, D.^{48,2}₄ 0,9584, $n_D^{44,7} = 1,551\ 81$; $E\Sigma$ für $\alpha + 2,19$, für $D + 2,36$, für $\beta - \alpha + 106\%$. — α -Benzalmethyl-*tert.*-butylketon, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C(CH_3)_3$; F. 41°, D.^{46,2}₄ 0,9509, $n_D^{45,7} = 1,547\ 32$; $E\Sigma$ für $\alpha + 2,24$, für $D + 2,42$, für $\beta - \alpha + 111\%$. — γ -Benzalmethyläthylketon, $C_6H_5 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$; F. 38°, Kp._{17–19} 142,5–144°, D.^{45,3}₄ 1,0018, $n_D^{45,3} = 1,569\ 07$; $E\Sigma$ für $\alpha + 1,89$, für $D + 2,03$, für $\beta - \alpha + 91\%$. — γ -Benzalmethylpropylketon, $C_6H_5 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$; Kp.₁₂ 136–138°, D.^{21,8}₄ 1,0006, $n_D^{21,6} = 1,565\ 03$; $E\Sigma$ für $\alpha + 1,68$, für $D + 1,80$, für $\beta - \alpha + 81\%$. — *Benzaldäthylketon*, $C_6H_5 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CO \cdot C_2H_5$; F. 31°, Kp.₁₃ 144–147°, D.^{20,5}₄ 1,0058, $n_D^{20,2} = 1,565\ 39$; $E\Sigma$ für $\alpha + 1,51$, für $D + 1,63$, für $\beta - \alpha + 80\%$. — γ -Benzalmethyl-*n*-butylketon, $C_{13}H_{16}O = C_6H_5 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Aus Niethylbutylketon und Benzaldehyd mit HCl-Gas. Farbloses Öl. [Kp.₁₂ 144,5–145°, D.^{13,3}₄ 0,9833, $n_D^{19,2} = 1,556\ 72$; $E\Sigma$ für $\alpha + 1,67$, für $D + 1,80$, für $\gamma - \alpha + 93\%$. — *Semicarbazon*; F. 157°. — *Benzaldipropylketon*, $C_{14}H_{18}O = C_6H_5 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Aus Dipropylketon und Benzaldehyd mit HCl-Gas. Kp.₁₃ 157–158°, D.^{23,0}₄ 0,9718, $n_D^{23,2} = 1,547\ 61$; $E\Sigma$ für $\alpha + 1,48$, für $D + 1,59$, für $\gamma - \alpha + 81\%$. — *Semicarbazon*; F. 163°. — α -Methylzimtaldehyd, $C_6H_5 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CHO$; Kp.₂₇ 148–149°, D.^{16,3}₄ 1,0407, $n_D^{17,0} = 1,605\ 66$; $E\Sigma$ für $\alpha + 2,62$, für $D + 2,81$, für $\beta - \alpha + 118\%$. — *p*-Methylstyrol, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH_2$. Aus *p*-Methylzimtsäure durch Anlagerung von HBr und Behandlung mit Sodalsg. Kp.₃₃ 77–79°, Kp.₁₆ 65–66°, D.^{16,4}₄ 0,9003, $n_D^{16,4} = 1,544\ 65$; $E\Sigma$ für $\alpha + 1,40$, für $D + 1,48$, für $\gamma - \alpha + 56\%$. — *p*-Methyl- α -methylstyrol, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3) \cdot CH_2$. Aus *p*-Methylacetophenon und Magnesiummethyljodid. Kp.₂₉ 101,5°, D.^{18,5}₄ 0,9024, $n_D^{18,7} = 1,534\ 47$; $E\Sigma$ für $\alpha + 0,88$, für $D + 0,94$, für $\gamma - \alpha + 42\%$. — *p*-Toluylaldehyd, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CHO$; Kp. 203,6–204,6°, D.^{11,0}₄ 1,0268, $n_D^{11,0} = 1,550\ 27$; $E\Sigma$ für $\alpha + 1,35$, für $D + 1,44$, für $\gamma - \alpha + 63\%$. — *p*-Methylacetophenon, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$; Kp.₁₁ 112,5°, D.^{17,3}₄ 1,0058, $n_D^{17,4} = 1,535\ 33$; $E\Sigma$ für $\alpha + 0,95$, für $D + 1,01$, für $\gamma - \alpha + 47\%$. — *3,4*-Dimethylacetophenon, $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_3$; Kp. 250,6–251,2°, D.^{14,4}₄ 1,0090, $n_D^{15,0} = 1,541\ 28$; $E\Sigma$ für $\alpha + 0,86$, für $D + 0,93$, für $\gamma - \alpha + 50\%$. — *2,4,5*-Trimethylacetophenon, $(CH_3)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot CH_3$; Kp. 247–248°, D.^{14,7}₄ 1,0039, $n_D^{14,9} = 1,541\ 11$; $E\Sigma$ für $\alpha + 0,78$, für $D + 0,83$, für $\gamma - \alpha + 48\%$. — *p*-Toluylsäureäthylester, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$; Kp.₂₃ 122°, D.^{13,3}₄ 1,0269, $n_D^{13,2} = 1,508\ 88$; $E\Sigma$ für $\alpha + 0,73$, für $D + 0,77$, für $\gamma - \alpha + 35\%$. — *p*-Methylzimtsäureäthylester, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$; Kp.₁₇ 158 bis 159°, D.^{16,4}₄ 1,0336, $n_D^{15,6} = 1,563\ 02$; $E\Sigma$ für $\alpha + 2,20$, für $D + 2,37$, für $\gamma - \alpha$

+128%. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2764—81. 28/9. [13/8.] Greifswald. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

K. v. Auwers, *Zur Spektrochemie chlorhaltiger Verbindungen*. Der Einfluß des Chlors in verschiedener Bindung auf das spektrochemische Verhalten gesättigter u. ungesättigter Verbb. ist noch nicht mit Sicherheit festgestellt. Einige frühere Beobachtungen schienen darauf hinzudeuten, daß das Chlor unter Umständen vorhandene Exaltationen noch zu steigern vermag. Nach dem experimentellen Material der vorliegenden Arbeit ist jedoch von einem bestimmten exaltationssteigernden Einfluß des endständigen Chloratoms nichts zu merken. Auch bei den β -Chlorderivaten der beiden Crotonsäuren wird die Exaltation des Brechungsvermögens durch die Anwesenheit des Chlors nicht wesentlich beeinflusst. Wie es in dieser Hinsicht mit dem Zerstreungsvermögen steht, ist fraglich, da die Konfiguration der isomeren Crotonsäuren und ihrer Chlorivate noch nicht eindeutig feststeht. Eine allgemeine exaltationssteigernde Wrkg. kommt dem Chlor auch bei diesen Säurederivaten nicht zu. Aus den besprochenen Ergebnissen darf man mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit folgern, daß sich in Verbb. mit den Systemen C:C:C:C:Cl::: und O:C:C:C:Cl::: die angenommenen Nebenvalezen des Chlors sich in der Regel entweder gar nicht oder nur in untergeordnetem Maße spektrochemisch betätigen. Auch die Anhäufung von Chlor an einem Kohlenstoff bewirkt keine optische Exaltation. Hiernach erscheint Cl' spektrochemisch als gesättigtes oder nahezu gesättigtes Element, sobald es an Kohlenstoff haftet, und dieser nicht gleichzeitig mit Sauerstoff verbunden ist. Es muß also zweifelhaft erscheinen, ob das stärkere Brechungs- u. Zerstreungsvermögen der *Säurechloride* wirklich durch die von EISENLOHR angenommene Konjugation O:C:Cl::: bedingt ist. Vf. hält die erhöhte Refraktion und Dispersion lediglich für eine Folge der lockereren Bindung des Chloratoms, indem der Restbetrag der nicht voll verbrauchten Affinität dieses Elementes die Steigerung der refraktometrischen Konstanten bewirkt. Vf. geht dann näher auf die Affinitätsverhältnisse in ungesättigten Verbb. ein. Diese allgemeineren Betrachtungen lassen sich nicht kurz wiedergeben.

Als Substitutent eines konjugierten Systems wirkt das Chlor ähnlich „störend“ wie ein Alkyl. Alles in allem kann man über den spektrochemischen Charakter des Chlors sagen, daß sich dieses Element im allgemeinen wie ein gesättigtes, in-differentes Radikal, d. h. wie ein Alkyl verhält, in Verb. mit Carbonyl, d. h. in den Säurechloriden, jedoch die Mol.-Refr. und Dispersion regelmäßig etwas erhöht. Für Brom und Jod wird wahrscheinlich das Gleiche gelten; nur wäre es denkbar, daß das Jod in solchen Verbb., in denen es erfahrungsgemäß Neigung zeigt, in den 3- oder 5-wertigen Zustand überzugehen, auch spektrochemisch ähnlich wie eine ungesättigte Gruppe wirken könnte.

Die Frage, ob aus *Zimtsäuredibromid* u. aus *Allozimtsäuredibromid* das gleiche β -Bromstyrol oder zwei Stereoisomere entstehen, wurde erneut geprüft. Es ergab sich, daß beide Präparate von β -Bromstyrol als identisch zu betrachten sind.

Experimentelles. β -Chlorstyrol, $C_6H_5 \cdot CH : CHCl$; Kp_{11} 79,5, $D_{17}^{17,0}$ 1,1095, $n_D^{17,8} = 1,57736$; $E\Sigma$ für $\alpha + 0,95$, für $D + 1,02$, für $\gamma - \alpha + 51\%$. — 4-Methyl- β -chlorstyrol, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH : CHCl$; $D_{19}^{21,0}$ 1,0537, $n_D^{21,0} = 1,55660$; $E\Sigma$ für $\alpha + 1,57$, für $D + 1,69$, für $\gamma - \alpha + 66\%$. — 2,4-Dimethyl- β -chlorstyrol, $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot CH : CHCl$; $E\Sigma$ für $\alpha + 1,45$, für $D + 1,52$, für $\gamma - \alpha + 62\%$. — 2,4,5-Trimethyl- β -chlorstyrol, $(CH_3)_3C_6H_2 \cdot CH : CHCl$; $E\Sigma$ für $\alpha + 1,42$, für $D + 1,51$, für $\gamma - \alpha + 64\%$. — 4-Methyl- α -methyl- β -chlorstyrol, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3) : CHCl$; $E\Sigma$ für $\alpha + 0,82$, für $D + 0,87$, für $\gamma - \alpha + 43\%$. — 3,4-Dimethyl- α -methyl- β -chlorstyrol, $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot C(CH_3) : CHCl$; $D_{19}^{19,0}$ 1,0526, $n_D^{19,0} = 1,55872$; $E\Sigma$ für $\alpha + 0,83$, für $D + 0,88$, für $\gamma - \alpha + 42\%$. — 2,4,5-Trimethyl- α -methyl- β -chlorstyrol, $(CH_3)_3C_6H_2 \cdot C(CH_3) : CHCl$;

D. ^{17,3} 1,0211, $n_D^{17,3} = 1,54148$. — α -Methyl- β -chlorstyrol, $C_8H_7Cl(CH_3):CHCl$. (Die angegebenen Zahlen beziehen sich auf diese Verb., doch ist deren Namen im Original, S. 2799, irrthümlicherweise nicht genannt. D. Ref.) Aus Hydratropaldehyd. Konnte nicht ganz rein erhalten werden. Die Zahlen werden daher nur annähernd richtig sein, Kp. ₁₈ 98°, D. ^{22,8} 1,0621, $n_D^{27,8} = 1,55055$; $E\Sigma$ für $\alpha + 0,77$, für $D + 0,80$, für $\gamma - \alpha + 31\%$. — (Hydratropaaldehyd, $C_8H_7 \cdot CH(CH_3) \cdot CHO$, Kp. ₁₃ 112—114°, Kp. ₁₄ 91—92°, D. ^{16,9} 1,0042, $n_D^{17,3} = 1,51786$; $E\Sigma$ für $\alpha + 0,22$, für $D + 0,24$, für $\gamma - \alpha + 13\%$.)

α -Chlorstyrol, $C_8H_7 \cdot CCl:CH_2$ (vielleicht nicht ganz rein erhalten). Kp. ₂₃ 86 bis 88°, D. ^{24,5} 1,0984, $n_D^{24,6} = 1,55898$; $E\Sigma$ für $\alpha + 0,53$, für $D + 0,57$, für $\gamma - \alpha + 35\%$. — α -Chlor- β -methylstyrol, $C_8H_7 \cdot CCl:CH \cdot CH_3$; Kp. ₂₃ 90,5, D. ^{14,8} 1,0890, $n_D^{14,55} = 1,56352$; $E\Sigma$ für $\alpha + 0,57$, für $D + 0,62$, für $\gamma - \alpha + 38\%$. — α -Chlor- β -äthylstyrol, $C_8H_7 \cdot CCl:CH \cdot CH_2 \cdot CH_3$; Kp. ₉ 102—102,5°, D. ^{14,8} 1,0604, $n_D^{14,85} = 1,55277$; $E\Sigma$ für $\alpha + 0,61$, für $D + 0,65$, für $\gamma - \alpha + 37\%$.

^{1,2,2}-Dichloräthyl-4-methylbenzol, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CHCl_2$; $E\Sigma$ für $\alpha + 0,31$, für $D + 0,31$, für $\gamma - \alpha + 15\%$. — ^{1,2,2}-Dichlorisopropyl-4-methylbenzol, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)CHCl_2$; $E\Sigma$ für $\alpha + 0,20$, für $D + 0,21$, für $\gamma - \alpha + 13\%$. — ^{1,2,2}-Dichloräthyl-2,4-dimethylbenzol, $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CHCl_2$; $E\Sigma$ für $\alpha + 0,23$, für $D + 0,27$, für $\gamma - \alpha + 16\%$. — ^{1,2,2}-Dichlorisopropyl-2,4-dimethylbenzol, $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot CH(CH_3)CHCl_2$; $E\Sigma$ für $\alpha + 0,13$, für $D + 0,16$, für $\gamma - \alpha + 15\%$. — ^{1,2,2}-Dichloräthyl-3,4-dimethylbenzol, $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CHCl_2$; $E\Sigma$ für $\alpha + 0,44$, für $D + 0,46$, für $\gamma - \alpha + 18\%$. — ^{1,2,2}-Dichlorisopropyl-3,4-dimethylbenzol, $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot CH(CH_3)CHCl_2$; $E\Sigma$ für $\alpha + 0,31$, für $D + 0,33$, für $\gamma - \alpha + 14\%$. — ^{1,2,2}-Dichloräthyl-2,4,5-trimethylbenzol, $(CH_3)_3C_6H_2 \cdot CH_2 \cdot CHCl_2$; $E\Sigma$ für $\alpha + 0,48$, für $D + 0,50$, für $\gamma - \alpha + 21\%$. — ^{1,2,2}-Dichlorisopropyl-2,4,5-trimethylbenzol, $(CH_3)_3C_6H_2 \cdot CH(CH_3)CHCl_2$; $E\Sigma$ für $\alpha + 0,16$, für $D + 0,18$, für $\gamma - \alpha + 17\%$.

Zimtsäuredibromid und Allozimtsäuredibromid liefern anscheinend das gleiche β -Bromstyrol, doch konnte dasselbe nur aus dem Allozimtsäuredibromid völlig rein erhalten werden. Kp. ₁₄ 100—101°, F. 7°, D. ^{15,7} 1,4213, $n_D^{16,6} = 1,60909$; $E\Sigma$ für $\alpha + 0,90$, für $D + 0,97$, für $\gamma - \alpha + 54\%$.

Crotonsäureäthylester, $CH_3 \cdot CH:CH \cdot CO_2C_2H_5$; Kp. ₁₇ 45°, D. ^{14,8} 0,9239, $n_D^{14,4} = 1,42745$; $E\Sigma$ für $\alpha + 0,54$, für $D + 0,57$, für $\gamma - \alpha + 21\%$. — α -Chlorcrotonsäuremethylester, $CH_3 \cdot CH:CCl \cdot CO_2CH_3$; Kp. 161—162°, D. ^{23,7} 1,1570, $n_D^{23,1} = 1,45689$; $E\Sigma$ für $\alpha + 0,21$, für $D + 0,22$, für $\gamma - \alpha + 18\%$. — α -Chlorcrotonsäureäthylester, $CH_3 \cdot CH:CCl \cdot CO_2C_2H_5$; Kp. ₁₄ 72°, D. ^{20,3} 1,1084, $n_D^{20,1} = 1,45303$; $E\Sigma$ für $\alpha + 0,15$; für $D + 0,17$, für $\gamma - \alpha + 16\%$. — β -Chlorcrotonsäuremethylester, $CH_3 \cdot CCl:CH \cdot CO_2CH_3$; Kp. ₁₄ 64—67°, D. ^{22,4} 1,1555, $n_D^{21,4} = 1,46275$; $E\Sigma$ für $\alpha + 0,48$, für $D + 0,51$, für $\gamma - \alpha + 28\%$. — β -Chlorcrotonsäureäthylester, $CH_3 \cdot CCl:CH \cdot CO_2C_2H_5$; Kp. ₁₄ 76—77°, D. ^{19,2} 1,1062, $n_D^{19,6} = 1,45888$; $E\Sigma$ für $\alpha + 0,46$, für $D + 0,48$, für $\gamma - \alpha + 26\%$. — β -Chlorisocrotonsäure, $CH_3 \cdot CCl:CH \cdot CO_2H$; F. 61°, D. ^{69,3} 1,1969, $n_D^{69,0} = 1,47039$; $E\Sigma$ für $\alpha + 1,16$, für $D + 1,20$, für $\gamma - \alpha + 51\%$. — β -Chlorisocrotonsäuremethylester, $CH_3 \cdot CCl:CH \cdot CO_2CH_3$; Kp. ₁₃ 42—43°, D. ^{18,8} 1,1362, $n_D^{18,9} = 1,45733$; $E\Sigma$ für $\alpha + 0,65$, für $D + 0,68$, für $\gamma - \alpha + 35\%$. — β -Chlorisocrotonsäureäthylester, $CH_3 \cdot CCl:CH \cdot CO_2C_2H_5$; Kp. ₁₈ 56—57°, D. ^{17,4} 1,0898, $n_D^{17,7} = 1,45467$; $E\Sigma$ für $\alpha + 0,63$, für $D + 0,67$, für $\gamma - \alpha + 34\%$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2781—2808. 28/9. [13/8.] Greifswald. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

Murat und Cathala, Acetale der cyclischen Alkohole. (Vgl. MAILHE u. MURAT, Bull. Soc. Chim. de France [4] 7. 269; C. 1910. I. 1830.) Formale des Cyclohexanols, $C_6H_{11}O \cdot CH_2 \cdot OC_6H_{11}$, durch Einleiten von HCl-Gas in eine Lsg. von Cyclohexanol in überschüssigem, 40%ig. Formol, farblose, lichtempfindliche Fl. von ziemlich angenehmem Fruchtgeruch, Kp. ₇₆₀ 279—280°, D. ²⁴ 0,9716, $n_D = 1,470$, Mol.-Ref.

60,85, ber. 60,90, l. in konz. H_2SO_4 mit blutroter Farbe, beständig gegen reine HNO_3 , wird durch Schwefelsäure-Salpetersäuregemisch lebhaft oxydiert, in der Hauptsache zu *Adipinsäure*. Chlor und Brom greifen das Acetal unter Entw. von Halogenwasserstoff und B. von Substitutionsprod. an. In Ggw. von Thorede zerfällt das Acetal bei 400–450° unter Entw. eines zu $\frac{1}{5}$ aus H und zu $\frac{1}{8}$ aus Äthylen bestehenden Gases in Bzl., Cyclohexen und Cyclohexanon. — *Formal des Methylcyclohexanols-1,2*, schwach ambrafarbene Fl., Kp.₇₆₀ 298° (korr.), D_4^{20} 0,8627, $n_D^{20} = 1,477$, Mol.-Refr. 70,2, ber. 70,1, etwas lichtempfindlich, l. in H_2SO_4 mit dunkelroter Farbe, beständig gegen HNO_3 , wird durch Schwefelsäure-Salpetersäuregemisch in der Hauptsache zu *Heptandisäure*, $COOH \cdot (CH_2)_5 \cdot COOH$, oxydiert. — *Formal des Methylcyclohexanols-1,3*, farblose Fl., Kp. 301–303° (korr.), D_4^{20} 0,9612, $n_D^{20} = 1,470$, Mol.-Refr. 69,7. — *Formal des Methylcyclohexanols-1,4*, Kp. 301 bis 303° (korr.), D_4^{20} 0,968, $n_D^{20} = 1,473$, Mol.-Refr. 70,4, beständig gegen HNO_3 , wird durch Schwefelsäure-Salpetersäuregemisch zu β -*Methylhexandisäure*, $COOH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot (CH_2)_3 \cdot COOH$, oxydiert.

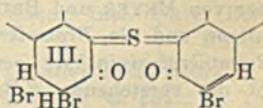
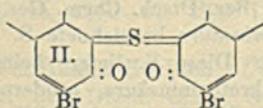
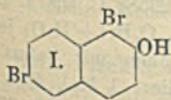
Bei der Darst. dieser Derivate scheint ein geringer Ketongehalt des Ausgangsmaterials nicht zu schaden; steigt aber die Reaktionstemp. zu hoch, so polymerisiert sich das Formal bei der Dest. plötzlich. Das m-Derivat lieferte hierbei eine kautschukartige M. In derartigen Fällen ist es vorzuziehen, die Kondensation mit Hilfe von wss. HCl vorzunehmen. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 6. 289–92. 1/10.)

DÜSTERBEHN.

Margaret E. Scott, *Das ätherische Öl der Blätter von Atherosperma moschatum (australischer Sassafras)*. Die Blätter von *Atherosperma moschatum* enthalten 1,7 bis 2,65% äth. Öl von D. 1,027, $[\alpha]_D^{20} = +7,5^\circ$, $n_D^{20} = 1,5211$; die bei der Isolierung durch Wasserdampfdest. zuerst übergehenden Fraktionen sind leichter, die späteren schwerer als W. Durch Dest. bei 100 mm wurden 16 Fraktionen erhalten, deren KpKp. zwischen 99 und 183° lagen; die ersten 9 waren opt.-akt. Isoliert wurden 15–20% *Pinen*, 15–20% *Campher*, 50–60% *Eugenolmethyläther* und 5–10% *Safrol*. (Journ. Chem. Soc. London 101. 1612–13. August. Melbourne. Univ. Chem. Lab.)

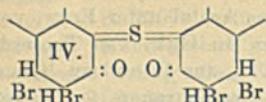
FRANZ.

Thomas Joseph Nolan und Samuel Smiles, *Über die Einwirkung von Brom auf die beiden β -Naphtholsulfide*. Das stabile β -Naphtholsulfid (F. 211°) reagiert rasch mit Brom und gibt bei Anwendung des Verhältnisses 3 Mol. Br zu 1 Mol. Sulfid unter Elimination des Schwefels und Ersatz durch Halogen *1,6-Dibrom- β -naphthol* (I.), so daß der Eintritt von Br in beiden Kernen erfolgt ist. Wird das instabile Sulfid (F. 153°) unter den gleichen Bedingungen mit Brom behandelt, so bleibt der Schwefel im Molekül; das Reaktionsprod. enthält homonuclear 3 Atome Br, von welchen 1 Atom leicht herausgenommen wird; das Endprod. bildet *Dibromnaphthosulfoniumchinon* (II.). *Wirkt Br auf β -Naphthosulfoniumchinon*, so verhält sich letzteres genau analog dem β -Naphthochinon (ZINCKE, SCHMIDT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 2761; C. 94. II. 984); das Prod. ist identisch mit der eben erwähnten tribromierten Verb., welcher danach Formel III. zukommt, und



deren B. sich durch HBr-Abspaltung aus der Tetrabromverb. IV. erklärt. Dieser Verlauf der Rk. wird bekräftigt durch das Auftreten von Phthalsäure bei der Oxydation des Endprod. II. Statt der 3,3'-halogenierten Verb. II. könnte allerdings auch eine Verb. mit dem Halogen in 4,4'-Stellung in Frage kommen. — Dieser

beträchtliche Unterschied der beiden Sulfide im Verhalten gegen Brom gibt dem von CRYMBLE, ROSS u. SMILES (S. 1366) gezogenen Schluß, daß deren Verschiedenheit nicht auf Stereoisomerie beruht, eine starke Stütze. Andererseits ist die in Betracht gezogene Möglichkeit, die Verschiedenheit sei auf ungleiche Stellung von OH u. Thiogruppe zueinander zurückzuführen, nun unhaltbar geworden. Vorläufig kann man nur schließen, daß das Verhalten des stabilen Sulfids dem Brom gegenüber dem Verhalten des β -Naphthols gleicht, während das instabile Sulfid sich darin dem β -Naphthochinon an die Seite stellen läßt.



Experimentelles. β -Naphtholsulfid; die Darst. der labilen Verb. aus dem Sulfoniumchinon mit Zinkstaub und Eg. wird verbessert. — Verb. $C_{20}H_{11}O_2Br_3S$ (III.); aus β -Naphthosulfoniumchinon in Eg. und Br und Eg.; aus dem instabilen β -Naphtholsulfid in Eg. und Br; orangefarbene Platten (aus lauwarmem Aceton + W.); F. 167°; geht beim Stehen in Eg. oder mit Pyridin oder Alkalicarbonat über in Dibromnaphthosulfoniumchinon, $C_{20}H_{10}O_2BrS$ (II.); dunkelrote Nadeln (aus h. Eg.); F. 193°; ll. in Tetrachloräthan, wl. in k. Aceton; reagiert mit Anilin und mit Phenylhydrazin. (Journ. Chem. Soc. London 101. 1420—26. Juli. Organ. chem. Lab. Univ. Coll. London.)

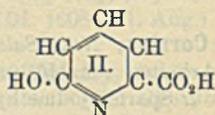
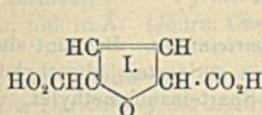
BLOCH.

Johannes Sielisch, Über das Pikrotoxin. (Zweite Mitteilung.) (Vgl. S. 1283.) Vorliegende Arbeit behandelt einige Umwandlungen und die nahen verwandtschaftlichen Beziehungen des Pikrotoxinins und des Pikrotins, der beiden Spaltungsprodd. des Pikrotoxins. Alle drei Körper zerfallen in Aceton und eine Verb. $C_{12}H_{14}O_2$, wenn man sie mit starker Salzsäure kocht und dann nach Zusatz von überschüssigem, starkem Alkali mit Wasserdampf behandelt. Die neue Verb. ist mit Wasserdampf flüchtig und riecht erfrischend. F. 84°, Kp.₁, 162°. Sehr beständig gegen starke Salzsäure oder Schwefelsäure, swl. in W., ll. in fast allen organischen Lösungsmitteln. Liefert mit starker Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei 240—250° einen KW-stoff $C_{12}H_{20}$. Petroleumartig riechende, leicht bewegliche, stark lichtbrechende Fl., Kp.₉ 95°.

Während das Pikrotoxin selbst sehr leicht verharzt, ließen sich von Monobrompikrotoxinin verschiedene Derivate erhalten. Monoacetylbrompikrotoxinin, $C_{16}H_{14}BrO_6(C_2H_5O)$. Durch Kochen mit Chlf. und Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid. Nadeln aus A., F. 268°. Brompikrotoxinin ist gegen Permanganat und Chromsäure sehr beständig, wird aber von starker Salpetersäure leicht oxydiert unter B. einer zweibasischen Säure $C_{13}H_{15}O_7Br(+2H_2O)$, Nadeln (mit $2H_2O$) aus W., F. 184°. Schmeckt nicht mehr bitter. Diese S. liefert eine Monoacetylverb. $C_{13}H_{14}O_7Br(C_2H_5O)$. Nadeln aus verd. A. Erweicht gegen 200°. F. 214°. Beim Kochen mit starker Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure liefert Brompikrotoxinin eine einbasische Säure $C_{15}H_{19}O_8Br(+H_2O)$, die Vf. als β -Brompikrotoxininsäure bezeichnet. Weiße Nadeln (mit 1 Mol. H_2O) aus W., F. 223° bei schnellem Erhitzen. Schmeckt nicht mehr bitter. Zum Unterschied von dieser Verb. wird die früher von MEYER und BRUGER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 2958; C. 99. I. 296) erhaltene und als Brompikrotoxininsäure bezeichnete S. $C_{15}H_{17}O_8Br(+H_2O)$ jetzt α -Brompikrotoxininsäure genannt. Diese S. liefert beim Kochen mit Salzsäure nicht die vorstehende β -Brompikrotoxininsäure, sondern addiert 1 Mol. HCl zu Chlorbrompikrotoxininsäure, $C_{15}H_{18}O_7BrCl(+H_2O)$. Blättchen aus W., F. 274°. Schmeckt nicht bitter. Analog entsteht beim Kochen mit Bromwasserstoffsäure Dibrompikrotoxininsäure, $C_{15}H_{18}O_7Br_2(+H_2O)$, Blättchen aus W., F. 278° unter Zers. Schmeckt nicht bitter. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2555—65. 28.9. [14.8.] Göttingen. Pharmazent. Abt. d. Chem. Lab.)

POSNER.

Emil Fischer, Kurt Heß und Alex Stahlshmidt. *Verwandlung der Dihydrofurandicarbonsäure in Oxypyridincarbonsäure.* Versuche, Dehydroschleimsäure durch Erhitzen mit NH_3 in Pyrroldicarbonsäure überzuführen, haben bisher zu keinem Erfolg geführt. α -Dihydrofurandicarbonsäure (I.) wird von wss. NH_3 bei Ggw. von Bromammonium bei 160° auch nicht in einen Körper der Pyrolgruppe, sondern in 2-Oxypyridin-6-carbonsäure (II.) verwandelt. Bei ihrer B. wird offenbar der Furanring durch Eintritt von NH_3 geöffnet und, indem die Stickstoffgruppe mit einem Carboxyl in Rk. tritt, kommt der Pyridinring zustande. Wird die α -Dihydrofurandicarbonsäure mit gewöhnlichem NH_3 in Abwesenheit von Bromammonium auf 150° erhitzt, so läßt sich fast frei von Pyridinderivat das *Halbamid der α -Dihydrofurandicarbonsäure* isolieren, welches bisher nicht in Oxypyridincarbonsäure verwandelt werden konnte. Ebenso wenig gelang die Überführung des Diamids der α -Dihydrofurandicarbonsäure in ein Pyridinderivat. Dagegen wird die γ -Dihydrofurandicarbonsäure, welche aus der α -Verb. durch Kochen mit Alkali entsteht, ebenso leicht wie jene durch Ammoniak in dieselbe Oxypyridincarbonsäure umgewandelt.



2-Oxypyridin-6-carbonsäure, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$ (II.); Prismen oder Nadeln (aus 40 Tln. h. W.); schmeckt und reagiert sauer; sintert gegen 275° unter Bräunung u. zers. sich unter Gasentw. gegen 282° (korr.); ll. in Alkalien, NH_3 und konz. H_2SO_4 ; färbt sich in wss. Lsg. mit FeCl_3 gelbrot. — $\text{Ba}\cdot\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_6\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$; schmale, meist schiefe abgeschnittene Prismen (aus h. W.). — $\text{Ca}\cdot\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_6\text{N}_2 + 4$ bis $4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$; Nadelchen (aus h. W.). — $\text{Cu}\cdot\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_6\text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$; mkr., schiefe abgeschnittene Prismen oder schmale Tafeln; l. in wss. NH_3 mit grünblauer Farbe. — Ag-Salz; farbloser Nd. — Die S. geht beim Erhitzen auf etwa 285° in 2-Oxypyridin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{ON}$, über, bei der Einw. von OPCl_3 u. PCl_5 in 2-Chlorpyridin-6-carbonsäure, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{NCl}$; Blättchen (aus 20 Tln. W.); sintert gegen 180° und schm. gegen 190° (korr.); bald nach dem Schm. erfolgt Zers., wobei pyridinartiger Geruch auftritt; ll. in h. A., wl. in Ä., swl. in Lg. — $\text{Ca}\cdot(\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2\text{NCl})_2 + \text{H}_2\text{O}$; Spieße. — $\text{Cu}\cdot\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2\text{Cl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$; mkr. hellblaue Säulen. — Ag-Salz; mkr., biegsame Nadelchen; swl. in W. — Die S. geht, mit HJ (D. 1,9) auf 160° erhitzt, in Picolinsäure über; das Cu-Salz derselben, $\text{Cu}\cdot\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2$, enthält 2 Mol. Krystallwasser. — Monamid der α -Dihydrofurandicarbonsäure, $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_4\text{N} = \text{C}_4\text{H}_4\text{O}(\text{CONH}_2)(\text{CO}_2\text{H})$; Krystalle (aus 20 Tln. h. W.); schm. gegen 244° (korr.) unter Zers.; ll. in h. A., swl. in Ä. — Ca-Salz; ll. — Chlorid der α -Dihydrofurandicarbonsäure, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_3\text{Cl}_2$; aus der S. mit Chf. u. PCl_5 ; lichtbrechendes, leichtbewegliches Öl von heftigem Geruch; färbt sich beim Aufbewahren dunkel; Kp_{23} 146° . — Diamid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2$; Tafeln (aus h. W.); F. 211 bis 212° (korr.); ll. in A., swl. in Ä.; geht, wie auch das Monoamid, beim Erwärmen mit Alkalien oder SS. unter B. von NH_3 in α -Dihydrofurandicarbonsäure über. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2456—67. 28/9. [1/8.] Chem. Inst. Univ. Berlin.)

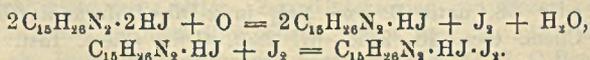
BLOCH.

Emil Fischer und Ferdinand Gerlach, *Über Pyrrolin- α -carbonsäure.* (Vgl. E. FISCHER, VAN SLYKE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3166; C. 1911. II. 1808.) Durch Reduktion mit Jodphosphonium und starkem Jodwasserstoff gelingt es, zwei H-Atome an die Pyrrol- α -carbonsäure — besser an ihr Amid, das Carbopyrrolamid — anzulagern. Wahrscheinlich befindet sich — nach Analogie mit anderen Additionsprod. der Furanreihe — die Doppelbindung der so erhältlichen Pyrrolin- α -carbonsäure an den beiden nicht mit dem Stickstoff verbundenen C-Atomen. Da-

für spricht auch die große Ähnlichkeit, welche die S. mit dem Prolin zeigt. So liefert sie ein tiefblau gefärbtes, in k. W. wl. Cu-Salz, welches denselben Gehalt an Krystallwasser wie das Prolinkupfer hat. Ferner läßt sich Pyrrolin- α -carbon-säure unter denselben Bedingungen wie das Prolin in den Methylester verwandeln, und dieser gleicht wieder stark den Estern der gewöhnlichen aliphatischen Amino-säuren. Wegen der großen Ähnlichkeit der Pyrrolincarbon-säure mit dem Prolin ist es nicht ausgeschlossen, daß sie neben Prolin in den natürlichen Eiweißstoffen vorkommt. — *Pyrrolin- α -carbon-säure*, $C_5H_7O_2N$; aus dem Cu-Salz mit H_2S ; mkr., schiefl abgeschnittene Säulen (aus Methylalkohol); sll. in W., swl. in absol. A., schm. gegen 235° (korr.) unter Gasentw.; die beim stärkeren Erhitzen entstehenden Dämpfe riechen ammoniakal.; die Zersetzungsprodd. geben die Fichtenspankr. der Pyrrole; schmeckt süß und ganz schwach bitter; die wss. Lsg. absorbiert Brom. — $Cu \cdot C_{10}H_{12}O_4N_2 + 2H_2O$; tiefblaue Krystallmasse, bestehend aus mkr. Platten; wird beim Austreiben des W. violett. — Phosphorwolframat; mkr. schmale Platten. — HCl-Salz des Äthylesters; Nadeln (aus A. + Ä.). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2453—56. 28/9. [26/7.] Chem. Inst. Univ. Berlin.) BLOCH.

Louis Corriez, *Neue Salze des α -Methylsparteiniums*. Bekannt sind bis jetzt durch die Arbeiten von MOUREU u. VALEUR das α -Sparteinjodmethylat, das Jodhydrat des α -Sparteinjodmethylats und das α -Sparteinsulfomethylat. Zur Darst. neuer Salze ging Vf. vom α -Methylsparteiniumhydrat aus, welches er (in wss. Lsg.) durch Einw. von feuchten Silberoxyd auf α -Sparteinjodmethylat erhalten hatte. — Chlorhydrat des α -Sparteinechlormethylats, $C_{15}H_{26}N_2 \cdot CH_2Cl \cdot HCl + 3H_2O$, durchscheinende, sehr hygroskopische Krystalle, F. 194° unter Zers., $[\alpha]_D$ in ca. 7%ig. wss. Lsg. = $-23^\circ 9'$, sll. in W. u. A. — Bromhydrat des α -Sparteinebrommethylats, $C_{15}H_{26}N_2 \cdot CH_2Br \cdot HBr + 2H_2O$, durchscheinende Krystalle, luftbeständiger als das vorhergehende Salz, F. 216° unter Zers., $[\alpha]_D$ in ca. 12%ig. wss. Lsg. = $-19^\circ 2'$, sll. in W. u. A. — α -Methylsparteiniumdichromat, $C_{15}H_{26}N_2 \cdot CH_2Cr_2O_7 \cdot H + H_2O$, aus dem Hydrat und CrO_3 , orangegelbe, lichtempfindliche Nadeln aus sd. W., schwärzt sich bei 100° , zersetzt sich bei 120° . — α -Methylsparteiniumperchlorat, $C_{15}H_{26}N_2 \cdot CH_2ClO_4$, aus dem Hydrat und Ammoniumperchlorat, durchscheinende Nadeln aus sd. W., färbt sich bei 220° gelb und zers. sich bei 230° (korr.), wl. in W., l. in h. W., zl. in A. und Aceton. — α -Methylsparteiniumpikrat, $C_{15}H_{26}N_2 \cdot CH_3C_6H_3O_7N_3$, gelbe Nadeln aus h. W., F. 218° , zers. sich bei 236° . (Bull. d. Sciences Pharmacol 19. 527—32. September.) DÜSTERBEHN.

Louis Corriez, *Über die Konstitution des Sparteinperjodids und das Sparteinperbromid*. Das von BERNHEIMER durch Einw. von Jod auf eine äth. Sparteinlsg. und von DEMANDRE durch Behandeln von Sparteindijodhydrat mit Terpenitiöl oder neutralisiertem, 12%ig. H_2O_2 dargestellte Sparteinperjodid besitzt, wie Vf. festgestellt hat, die Zus. $C_{15}H_{26}N_2 \cdot HJ \cdot J_2$. Die Einw. des H_2O_2 auf das Spartein-dijodhydrat verläuft in 2 Phasen:

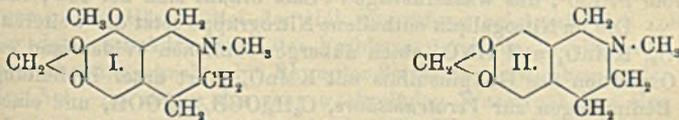


Aus diesem Reaktionsverlauf läßt sich folgern, daß das Perjodid auch durch Einw. von Jod auf Sparteinmono- und -dijodhydrat erhalten werden kann, was Vf. durch das Experiment bestätigen konnte. — Sparteinperbromid, $C_{15}H_{26}N_2 \cdot 2HBr \cdot Br_2 + H_2O$, aus Spartein und Brom, jedes gelöst in rauchender HBr, gelbe Krystalle aus sd. HBr, sintern etwas bei 160° , schm. bei 193° , unl. in W. Spartein läßt sich noch in einer Verdünnung von 1 : 10000 durch die Perbromidbildung nachweisen. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 19. 533—40. September.) DÜSTERBEHN.

H. R. Kruyt, *Nicotin und Wasser*. Von den Verss. PRIBRAMS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 20. 1840) mit Nicotin-Wassergemischen konnte keiner reproduziert werden. Das stimmt mit dem Befunde JOHN HEIN (Über das spezifische Drehungsvermögen und das Mol.-Gew. des Nicotins in Lsgg. Berlin 1896. S. 194) überein. Durch Dest. in Wasserstoffatmosphäre unter vermindertem Druck gewinnt man hellere Nicotine. Zur Krystallisation konnte Nicotin nicht gebracht werden. (Chemisch Weekblad 9. 830—34. 10/10. [August.] Utrecht. VAN'T HOFF-Lab.)
LEIMBACH.

Pañchānan Neogi, *Nitrite von primären, sekundären und tertiären Basen*.
Coniniumnitrit, $C_8H_{17}N \cdot HNO_2$, zerfließliche Krystalle, sl. in W., A., fast unl. in Ä., unter vermindertem Druck mit Wasserdampf unzers. flüchtig; sublimiert im Vakuum bei 55° , vollständig bei 110° ; schm. unter gewöhnlichem Druck bei ca. $84-86^\circ$ unter Zers. zu *Nitrosoconin*, $C_8H_{16}N \cdot NO$, Öl, Kp. $150-155^\circ$, wl. in W., ll. in A., Ä. — *Coninmethonitrit*, $C_8H_{17}N, CH_3 \cdot NO_2$, rötlichgelbe Fl., l. in W., A., unl. in Ä. — *Piperidinäthonitrit*, $C_6H_{11}N, C_2H_5 \cdot NO_2$, farblose Tafeln, sl. in W., A., unl. in Ä., zerfließlich. — *Pyridinäthonitrit*, $C_5H_5N, C_2H_5 \cdot NO_2$, schwach gelbe Fl., l. in W., A., unl. in Ä. (Journ. Chem. Soc. London 101. 1608—11. Aug.) FRANZ.

Frank Lee Pyman und Frederic George Percy Remfry, *Isochinolinderivate*. Teil VII. *Die Darstellung des Hydrastinins aus Kotarnin*. (Teil VI.: Journ. Chem. Soc. London 99. 1690; C. 1911. II. 1865.) *Hydrokotarnin* (I.), aus Kotarnin bei der Reduktion mit Na-Amalgam und verd. HCl dargestellt, wobei etwas *Bishydrokotarnin*, quadratische Tafeln aus A., F. $163-164^\circ$ (korr.), Hydrobromid, Prismen aus W., F. 240° (Zers.) (korr.) (vgl. FREUND, KUPFER, LIEBIGS Ann. 384. 1; C. 1911. II. 1732), als Nebenprod. entsteht, liefert bei der Reduktion mit Na und sd. Amylalkohol unter Verlust des Methoxyls (vgl. THOMS, SIEBELING, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2134; C. 1911. II. 949) *Hydrohydrastinin* (II.), womit ein einfacher Weg vom *Narkotin* zum *Hydrastin* erschlossen zu sein scheint.



Als Nebenprod. der Reduktion entstehen unter Ersatz der Methylendioxygruppe durch eine Oxygruppe (SALWAY, Journ. Chem. Soc. London 97. 2413; C. 1911. I. 394) folgende vier Phenolbasen: *6-Oxy-2-methyltetrahydroisochinolin*, $C_{11}H_{13}ON$, Nadeln aus Essigester, F. $182-183^\circ$ (korr.); *6-Benzoyloxy-2-methyltetrahydroisochinolin*, $C_{17}H_{17}O_2N$, farblose Prismen mit $\frac{1}{2}H_2O$ aus verd. A., F. $91-92^\circ$ (korr.), unl. in W., ll. in h. A. — *7-Oxy-2-methyltetrahydroisochinolin*, $C_{10}H_{13}ON$, Prismen aus Aceton, F. $171-172^\circ$ (korr.), entsteht auch bei der Reduktion von 7-Oxyisochinolinjodmethylat, womit die Konstitution der beiden Isomeren bewiesen ist; *7-Benzoyloxy-2-methyltetrahydroisochinolin*, $C_{17}H_{17}O_2N$, rechtwinklige Tafeln aus A., F. $97-98^\circ$ (korr.), unl. in W., ll. in h. A., $C_{17}H_{17}O_2N \cdot HBr$, Nadeln aus W., F. $222-224^\circ$ (korr.), ll. in h. W. — *6-Oxy-8-methoxy-2-methyltetrahydroisochinolin*, $C_{11}H_{15}O_2N$, Nadeln aus Essigester, F. $202-203^\circ$ (korr.); $C_{11}H_{15}O_2N \cdot HJ$, Tafeln aus W., F. $224-225^\circ$ (korr.), ll. in h. W. — *7-Oxy-8-methoxy-2-methyltetrahydroisochinolin*, $C_{11}H_{15}O_2N$, Tafeln aus A., F. $163-164^\circ$ (korr.); seine Konstitution folgt daraus, daß es mit konz. HCl bei 150° *7,8-Dioxy-2-methyltetrahydroisochinolinhydrochlorid*, $C_{10}H_{13}O_2N \cdot HCl$, Nadeln aus W., F. 280° (korr.) (Zers.), wl. in k. W., liefert, das mit $FeCl_3$ eine grüne Färbung gibt. — *7-Benzoyloxy-8-methoxy-2-methyltetrahydroisochinolin*, $C_{18}H_{19}O_2N$, Tafeln aus A., F. $121-122^\circ$ (korr.), unl. in W., wl. in

k. W.; $C_{18}H_{19}O_3N \cdot HBr$, Blättchen aus W., F. 264° (korr.) (Zers.), wl. in h. W. — Diese Phenolbasen sind unl. in W., Na_2CO_3 , ll. in verd. SS. und wss. NaOH; wl. in k. A. und anderen organischen Fl.

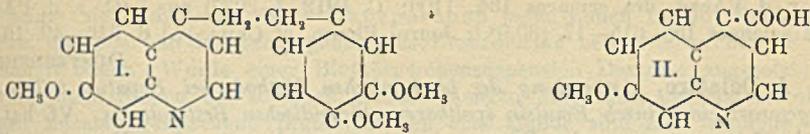
1-Alkylhydrokotarnine, 6,7-Dimethoxy-2-methyltetrahydroisochinolin u. Laudanosin werden durch Na und sd. Amylalkohol nicht angegriffen. (Journ. Chem. Soc. London 101. 1595—1607. August. Dartford, Kent. Wellcome Chem. Works.) FRANZ.

J. Tröger und W. Kroseberg, *Beiträge zur Erforschung der Angosturaalkaloide*. (Vgl. TRÖGER u. MÜLLER, Arch. der Pharm. 248. 1; C. 1910. I. 1263, und TRÖGER und RUNNE, Arch. der Pharm. 249. 174; C. 1911. I. 1695.) Die in der früher angegebenen Weise durchgeführte Verarbeitung des Extraktes der Angosturarrinde ergab an Alkaloiden neben öligen Basen nur Cusparin, Galipin u. Galipoidin, letzteres in sehr geringer Menge. Als vorzügliches Trennungsmittel für die beiden ersteren Alkaloide bewährte sich die Oxalsäure. Das Oxalat des Galipins ist in W. ll. und scheidet sich nur bei gewissen Konzentrationsgraden in gallertartiger Form ab. — *Cusparinoxalat* ist ein sehr gut krystallisierendes und in viel sd. W. l. Salz. — Einw. von rauchender HNO_3 auf in Eg. gel. Galipin bei Wasserbadtemp. oder längeres Erhitzen des Galipins mit konz. oder selbst ganz verd. HNO_3 führt zu einem einfach nitrirten Galipin, dem *Nitrogalipin*, $C_{20}H_{20}O_2N \cdot NO_2$. Hellgelbe Nadeln aus A., F. 140°. $C_{20}H_{20}O_5N_2 \cdot HNO_3$, hellgelbe, prismatische Nadeln aus W., bräunen sich bei 178°, schm. bei 180° unter Aufschäumen. $C_{20}H_{20}O_6N_2 \cdot HCl + 0,5H_2O$, feine, hellgelbe Krystalle aus W., sintern bei 179°, schm. bei 180° unter Aufschäumen. $(C_{20}H_{20}O_5N_2)_2H_2SO_4 + H_2O$, hellgelbe Nadeln, sintern bei 189°, schm. bei 191°. $(C_{20}H_{20}O_5N_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$, orangegelbe, prismatische Nadeln, zers. sich bei 227°. $C_{20}H_{20}O_5N_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$, goldgelbe Nadeln, sintern bei 190°, schm. bei 192° unter Aufschäumen. Die Reduktion des Nitrogalipins zur entsprechenden Aminoverb. ist nur schwierig durchführbar, am besten gelingt sie mit SnCl₄ und HCl in alkoh. Lsg. Das *Aminogalipin* krystallisiert aus verd. A. in grauweißen Nadeln vom F. 156°; das wasserhaltige Pt-Salz bräunt sich bei 182°, ohne bis 300° zu schm. — Die im Nitrogalipin enthaltene Nitrogruppe setzt der weiteren Oxydation durch CrO_3 , $KMnO_4$ und HNO_3 einen außergewöhnlichen Widerstand entgegen.

Die Oxydation des Galipinsulfats mit $KMnO_4$ führt unter Einhaltung ganz besonderer Bedingungen zur *Veratursäure*, $C_6H_5(OCH_3)_2 \cdot COOH$, und einer krystallinischen Säure $C_{11}H_{13}O_3N + 2H_2O$, F. 188—189°, wasserfrei 194°, bildet leicht übersättigte Lsgg. Die letztere S., welche offenbar identisch ist mit der von TRÖGER und MÜLLER isolierten vom F. 191,5°, enthält eine Methoxylgruppe, ist einbasisch und scheint eine *Methoxychinolincarbonsäure*, $C_9H_9N(OCH_3) \cdot COOH$, zu sein, da die Zinkstaubdest. des Galipins zu Chinolin führt. Bei 190° geht diese S. unter Verlust von CO_2 in einen Körper über, dessen Pt-Salz einen für Methoxychinolinplatin-salz stimmenden Pt-Gehalt lieferte. Durch Erhitzen mit HJ wird die Methoxychinolincarbonsäure entmethyliert unter B. einer gut krystallisierenden *Oxychinolincarbonsäure*, $C_9H_9N(OH) \cdot COOH$, weiße, lichtempfindliche Nadeln, F. beim raschen Erhitzen 273° unter Zers., bräunt sich beim langsamen Erhitzen bei 261° u. schm. bei 263° unter Aufschäumen. Die Oxydation der Methoxychinolincarbonsäure durch CrO_3 und H_2SO_4 liefert eine krystallinische, N-haltige S. vom F. 263—264°, die vermutlich mit der von TRÖGER und MÜLLER bei längerer Oxydation des Galipins mit $KMnO_4$ erhaltenen S. von nahezu gleichem F. identisch ist.

Galipin, $C_{20}H_{21}O_3N$, bildet in absolut reinem Zustande wie das Cusparin farblose Salze. Es scheint, daß die mehr oder weniger ausgesprochenen Färbungen der Salze der Angosturaalkaloide auf Beimengungen von Salzen der amorphen Basen zurückzuführen sind. — Höchstwahrscheinlich kommt dem Galipin die Konstitutionsformel I. zu. Durch Oxydation erfährt das Galipin eine Spaltung an der

—CH₂·CH₂-Gruppe und liefert Veratrumsäure und eine Methoxychinolincarbonsäure II., von der noch die Stellung der Methoxylgruppe festgelegt werden muß.



(Arch. der Pharm. 250. 494—531. 5/10. Braunschweig. Pharm. Inst. d. Techn. Hochschule.)
DÜSTERBEHN.

Maurice Piettre, *Über den Einfluß einiger chemischen Verbindungen auf die künstlichen Melanine*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 1037; C. 1912. I. 421.) Es wurde die Methode der *Herst. des Melanins* aus Tyrosin und der Diastase von *Russula delica* verändert, so daß eine Ausbeute von 89% der Menge des angewandten Tyrosins erreicht wurde. Die Ausbeute ist merklich proportional den angewandten Gewichtsmengen. — Mineralsäuren, H₂SO₄, H₃PO₄ und HCl in genügend konz. wss. Lsg. fällen die Melanine. — Essigsäure, Ameisensäure, sowie Atzalkalien können nicht zur Fällung dienen. Dagegen rufen Erdalkalibasen rasche Fällung des Pigments hervor. HCl wirkt fällend, ohne in die Melanine in Bindung einzutreten. Bariumchlorid dagegen führt in den Nd. eine konstante Bariummenge ein. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 594—97. [23/9.*]) BLOCH.

R. Faulgen, *Das Verhalten der echten Nucleinsäure zu Farbstoffen*. I. Mitteilung. 10 g nucleinsaures Natrium (1 Mol.) in 10%ig. Lsg. gaben mit 8,4 g Leukomalachitgrünchlorhydrat (4 Mol.) zunächst einen vorübergehenden gallertartigen, darauf einen schwarzen, flockigen Nd. Eine Kontrolle der Reinigung durch Auswaschen mit W. war nicht möglich, da das Waschwasser jedesmal intensiv grün gefärbt war. Die trockne Substanz ist eine schwarze, an der Oberfläche rötlich schillernde poröse M. von großer Härte. Bei der Halogenprüfung zeigte sie sich vollkommen chlorfrei, so daß eine Adsorption der Farbbase durch das nucleinsaure Na ausgeschlossen erscheint, vielmehr eine Rk. unter Salzbildung zwischen beiden Körpern stattgefunden hat. Da wegen des sehr wechselnden Wassergehaltes eine absolute Trockenheit nicht zu erzielen war, wurde das vom Wassergehalt unabhängige Verhältnis des Stickstoffs zum Phosphor bestimmt, das im Mittel = 2,50 gefunden wurde. Es kommt dem Verhältnis N:P in dem vierbasischen Salz (2,60), dessen Formel analog der der Nucleinsäure (vgl. STEUDEL, Ztschr. f. physiol. Ch. 77. 497; C. 1912. I. 2036) mit 9 Mol. H₂O angenommen wird, am nächsten.

Durch Behandeln mit Natronlauge entfärbt sich die Substanz, gleichzeitig entsteht ein weißer, milchiger Nd., der erst nach Zerstörung der Nucleinsäure durch mehrstäg. Kochen mit 5%ig. H₂SO₄, bei Ggw. von viel Talkum filtrierbar wurde. Nach nochmaligem Umlösen betrug die erhaltene Menge Leukomalachitgrün 41% der angewandten Substanz (berechnet für ein vierbasisches Salz 47% Leukomalachitgrün). Beim Aufkochen des nucleinsauren Malachitgrüns mit A. geht ein Teil des Farbstoffes in Lsg.; in dem alkoh. Extrakt befand sich keine phosphorhaltige Substanz. (Ztschr. f. physiol. Ch. 80. 73—78. 2/8. [27/6.] Physiol. Inst. d. Univ. Berlin.)
FÖRSTER.

Physiologische Chemie.

Em. Bourquelot und **A. Fichtenholz**, *Vorkommen von Quebrachit in den Blättern von Grevillea robusta A. Cunn.* Die frischen Blätter von *Grevillea robusta*
XVI. 2.
121

enthalten, wie Vf. gefunden haben, neben Arbutin mehr als 0,4% Quebrachit. Zur Isolierung des letzteren geht man von den Rückständen der Arbutingewinnung (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 1106; C. 1912. I. 2039) aus. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 615—17. [30/9*]; Journ. Pharm. et Chim. [7.] 6. 346—49. 16/10.)

DÜSTERBEHN.

A. Delattre, *Anwendung der biochemischen Methode bei Hepatica triloba.* — *Gegenwart eines durch Emulsin spaltbaren glucosidischen Bestandteiles.* Vf. hat die Ende Februar gesammelte Pflanze von Anemone hepatica L. (Hepatica triloba Chaix.) nach der biochemischen Methode von BOURQUELOT auf die Ggw. von Zucker und Glucosid untersucht. Hierbei konnte Vf. Rohrzucker und ein durch Emulsin spaltbares Glucosid feststellen. Außerdem fanden sich in der Pflanze Invertin u. Emulsin vor. Da die enzymolytische Reduktionszahl von 490 ein neues Glucosid anzuzeigen scheint, bezeichnet Vf. dasselbe vorläufig mit *Hepatilobin*. (Journ. Pharm. et Chim. [7.] 6. 292—98. 1/10.)

DÜSTERBEHN.

J. Wolff, *Über einige neue Eigenschaften der Peroxydasen und über ihre Wirkung bei Abwesenheit von Peroxyd.* Vf. weist an Orcin nach, daß die Peroxydase (aus jungen Gerstekeimen) auch ohne Mitwirkung von H_2O_2 befähigt ist, die durch geringe Mengen von Alkalien oder Alkal. reagierenden Salzen hervorgerufenen Oxydationen beträchtlich zu beschleunigen. Resorcin eignet sich für derartige Verss. weniger gut. Bei der näheren Unters. der Wrkg. von NH_3 u. Peroxydase auf Orcin stellte es sich heraus, daß durch Abänderung der mit der Luft in Berührung kommenden Oberfläche der Fl. sehr verschiedene Resultate, sowohl hinsichtlich der Menge an absorbiertem O, als auch in bezug auf die Eigenschaften der gebildeten Prodd. erhalten werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 618—20. [30/9*].)

DÜSTERBEHN.

Frank Tutin, *Über die Bestandteile von Buphane disticha.* In dem von LEWIN S. 525 als *Hämantbin* beschriebenen Alkaloid von Buphane disticha muß nach einer früheren Arbeit des Vfs. (Journ. Chem. Soc. London 99. 1240; C. 1911. II. 565) ein Gemisch von mindestens zwei Alkaloiden vorliegen. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 69. 314. 29/8.)

GUGGENHEIM.

Brigitte Kraske, *Über Milchsäurebildung im Blute.* II. Mitteilung. (Forts. von FRIES, Biochem. Ztschr. 35. 368; C. 1911. II. 1246.) Um zu erfahren, ob die beim Stehen von menschlichem Blut auftretende Milchsäure durch gleichzeitig verschwindenden Traubenzucker gedeckt wird, untersuchte man durch Aderlaß gewonnenes Blut, und zwar sowohl frisches wie auch solches, welches man 2 Stdn. lang einer Temp. von 40° ausgesetzt hatte, auf seinen Gehalt an Milchsäure und an Dextrose. Es wurde etwa ebensoviel Milchsäure beim Stehen des Blutes gebildet wie Dextrose verschwand; die Verss. berechneten also zu dem Schluß, daß die beim Stehen des menschlichen Blutes sich bildende Milchsäure ein Abbauprod. des Traubenzuckers ist. (Biochem. Ztschr. 45. 81—87. 25/9. Frankfurt a. M. Städt. chem.-physiol. Inst.)

HENLE.

Kura Kondo, *Über Milchsäurebildung im Blute.* III. Mitteilung. Die von B. KRASKE (vorsteh. Referat) ausgeführten Verss. sind auf Hundeblut übertragen worden. Die Ergebnisse der Unters. entsprechen durchaus denen, welche bei den Verss. mit menschlichem Blut gewonnen wurden. (Biochem. Ztschr. 45. 88—93. 25/9. Frankfurt a. M. Städt. chem.-physiol. Inst.)

HENLE.

Karl von Noorden jun., *Über Milchsäurebildung im Blute.* IV. Mitteilung. Nachdem sich gezeigt hatte, daß beim Stehen von Menschen- oder Hundeblut er-

hebliche Mengen von Milchsäure gebildet werden, wurden Blutkörperchen u. Serum aus Hundeblood gesondert auf ihre Fähigkeit zur B. von Milchsäure untersucht. Es zeigte sich, daß nur die Blutkörperchen beim Stehen bei 40° Milchsäure liefern, daß aber der Milchsäuregehalt des Blutserums beim Stehen bei 40° unverändert bleibt. Wurde einer Blutkörperchensuspension Dextrose zugesetzt, so wurden beim Stehen bei 40° noch größere Mengen Milchsäure gebildet als ohne diesen Zusatz; gewaschene Blutkörperchen vom Hunde sind also imstande, zugesetzten Traubenzucker in Milchsäure zu verwandeln. Die gebildete Milchsäure war reine d-Milchsäure. Die Verss. bestätigen die Annahme, daß die Glykolyse nichts anderes ist als eine Umwandlung des im Blut vorhandenen Traubenzuckers in d-Milchsäure. (Biochem. Ztschr. 45. 94—107. 25/9. Frankfurt a. M. Städtisches chem.-physiol. Inst.) HENLE.

G. Embden, Fr. Kalberlah und H. Engel, *Über Milchsäurebildung im Muskelpreßsaft*. I. Mitteilung. Aus Hundemuskeln gewonnener Muskelpreßsaft wurde einmal in frischem Zustande und sodann, nachdem er 1—3 Stunden lang einer Temp. von 40° ausgesetzt gewesen war, auf seinen Gehalt an Milchsäure untersucht. Stets war eine wesentliche Zunahme des Milchsäuregehaltes festzustellen; ein Beweis dafür, daß im Muskelpreßsaft milchsäurebildendes Enzym enthalten ist. Der Zusatz von Dextrose, Glykogen, Inosit oder d-l-Alanin zum Muskelpreßsaft steigerte die Milchsäurebildung nicht; die Milchsäurebildung im Muskelpreßsaft scheint demnach nicht auf Kosten von Kohlenhydraten zu erfolgen. (Biochem. Ztschr. 45. 45—62. 25/9. Frankfurt a. M. Städt. chem.-physiol. Inst.) HENLE.

Kura Kondo, *Über Milchsäurebildung im Muskelpreßsaft*. II. Mitteilung. Verss. betreffend den zeitlichen Verlauf der Milchsäurebildung im Muskelpreßsaft ergaben, daß der Vorgang außerordentlich rasch verläuft und schon nach 30 Min. abgeschlossen sein kann. Ein Zusatz von Säure zum Muskelpreßsaft hebt die Milchsäurebildung vollständig auf; ein Zusatz von NaHCO₃ begünstigt sie. Bei unzureichendem Gehalt des Preßsaftes an Alkali scheint die Milchsäurebildung nach dem Eintreten einer bestimmten H-Ionenkonzentration durch Selbsthemmung zum Stillstand zu kommen. (Biochem. Ztschr. 45. 63—80. 25/9. Frankfurt a. M. Städt. chem.-physiol. Inst.) HENLE.

Emil Aberdalden und Paul Hirsch, *Weiterer Beitrag zur Kenntnis der synthetischen Fähigkeiten der Zellen von Säugetieren. Fortgesetzte Versuche, den Eiweißbedarf des Hundes durch Ammoniumsalze und ferner durch einzelne Aminosäuren ganz oder teilweise zu decken*. Durch sehr ausgedehnte Verss. wurde festgestellt, daß es gelingt, durch Verfütterung von Kohlenhydraten u. Fett das Körpergewicht eines Hundes lange Zeit zu halten u. in kurzen Perioden sogar Gewichtszunahme zu erzielen. Die Fettbest. des Kotes ergab stets nur geringe Fettmengen, zeigte also, daß die Hauptmenge des Fettes aufgenommen war. Ausbleiben von Gewichtsverlusten oder gar Gewichtszunahme bei Zufuhr von Ammoniumsalzen darf daher nicht ohne weiteres deren Wrkg. zugeschrieben werden. Bei Verabreichung von Ammoniumsalzen, von Glykokoll + Alanin u. von Gelatine wurden ganz ähnliche Stickstoffbilanzen gefunden. — Sowohl in den Hungerperioden als in den Versuchsabschnitten, in denen ausschließlich Kohlenhydrate und Fett gegeben wurden, zeigen sich erhebliche Schwankungen in der Stickstoffausscheidung. Die Vf. führen dies darauf zurück, daß in diesen Perioden zum Teil während der stickstoffhaltigen Ernährung in irgend einer nicht eiweißartigen Form retinierter Stickstoff zur Ausscheidung gelangt. Es gelang den Vf. weder hungernde noch normal gefütterte Tiere vor Gewichtsverlust oder Stickstoffabnahme zu schützen, auch konnte bei ganz jungen

Hunden durch Zufuhr von viel Kohlenhydraten, Fetten, anorganischen Bestandteilen u. Ammoniumacetat resp. Gelatine resp. Casein minus Tryptophan keine Gewichtszunahme erzielt werden. Aus den angegebenen Gründen ist die Annahme einer Eiweißbildung aus Ammoniak und Kohlenhydraten im Tierkörper verfrüht. Ammonsalzfütterungen sind mit Vorsicht durchzuführen, weil die Schleimhaut des Verdauungskanalns angeätzt werden kann und Vergiftungserscheinungen auftreten können. Eine weitere Schwierigkeit liegt darin, daß viele Ammoniumsalze hygroskopisch sind. Der *N-Gehalt* von frischem *Ammoniumacetat* sank von 17% auf 12,80%. 3 Präparate von *Ammoniumcitrat* von unbestimmter Herkunft enthielten 6,82%, 12,58% und 15,02% N. 2 Proben derselben Verb. von RIEDEL enthielten 15,08, resp. 15,39% N; ein Präparat von MERCK enthielt 12%. Der theoretische Wert für den Stickstoff eines Triammoniumsalzes der Citronensäure ist 17,28%. Die Schwankungen sind durch verschiedene Zus. resp. verschiedene Mengen Krystallwasser zu erklären. (Ztschr. f. physiol. Ch. 80. 136—59. 10/8. [2/7.] Physiol. Inst. der Univ. Halle.) FÖRSTER.

Otto Cohnheim, *Zur Physiologie der Nierensecretion*. Es werden Verss. an den durchsichtigen Heteropoden, frei schwimmenden Mceresschnecken, Pterotrachea und Carinaria beschrieben. Die Nahrungsaufnahme der Tiere geschieht durch Tangorezeptionsorgane und wird durch chemische und optische Reize nicht beeinflußt. Die Nahrungsauswahl wird durch ein sehr fein unterscheidendes chemisches Organ getroffen, von dem z. B. Nilblauschlorhydrat aufgenommen, Nilblausulfat ausgespien wird. In den durchsichtigen Tieren ist die ganze Verdauung, der Eintritt der Verdauungssecrete, deren Färbung, die Auflösung der Nahrung etc. deutlich zu erkennen. Im Darmsaft ist ein sehr wirksames eiweißlösendes Ferment enthalten; er ist stark sauer, seine Rk. liegt an der Grenze der Kongoaacidität.

Bei einer Verfütterung von Farbstoffen, von denen Indigcarmin, Lackmus, Methylenblau, Nilblauschlorhydrat, Neutralrot, Kongorot, Benzopurpurin, Alizarin glatt aufgenommen wurden, färbten sich die Organe nur sehr wenig an. Es wurden daher die Farbstoffe in die bluthaltige Leibeshöhle injiziert. Bei vital färbenden Stoffen war allgemein zu bemerken, daß die Niere sich unvergleichlich viel stärker färbte als der übrige Körper, also die Farbe speicherte. Unter Benutzung der Angaben von HEIDENHAIN (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 90. 115; 96. 440; C. 1902. I. 1370; 1903. I. 1434) wurde untersucht, ob bei der Speicherung eine chemische Rk. zwischen den Bestandteilen des Nierenprotoplasmas und den gespeicherten Stoffen statthat. Bei Injektion von Neutralrot, dessen Farbe in W. besonders bei Ggw. von Alkali rein gelb ist, färbte sich nach 1 Minute die Niere stark rot, während die Rötung im übrigen Körper erst nach 60 Minuten auftrat. In den Zellen müssen besondere Stoffe vorhanden sein, die leicht mit dem Farbstoff reagieren und ihn fixieren, da Neutralrot nur schwer mit Eiweiß reagiert. Die Fixierung der Base Neutralrot ist nicht durch saure Rk. der Niere zu erklären, da auch ein Alizarin, das in Substanz gelb war, sich in W. und Alkalien blau löste, die Niere stark gelb färbte; die Farbe ging nach einiger Zeit strichweise in Blau über. Die Ergebnisse sprechen dafür, daß die auszuschleidendenden Stoffe durch das Protoplasma fixiert und ausgefällt werden und nicht gelöst die Zelle passieren, sondern während des Durchtrittes durch die Zelle an das Protoplasma gebunden sind. (Ztschr. f. physiol. Ch. 80. 95—112. 2/8. [1/7.] Zool. Station in Villefranche.) FÖRSTER.

Gustav Embden und Friedrich Kraus, *Über Milchsäurebildung in der künstlich durchströmten Leber*. I. Mitteilung. Zwecks Gewinnung abnorm glykogenreicher Lebern ernährte man 7—10 kg schwere Hunde mit einer reichlichen gemischten Kost u. verabreichte ihnen außerdem mittels der Schlundsonde pro Tag

300—400 g Rohrzucker; andere Hunde ließ man zwecks Gewinnung glykogenfreier Lebern fasten u. vergiftete sie nach 3 Tagen mit Strychnin. Sowohl die glykogenreichen wie die glykogenfreien Lebern durchströmte man je 2 Stdn. lang mit Rinderblut und bestimmte den Milchsäuregehalt dieses Bluts vor u. nach der Durchströmung. Auf diese Weise ließ sich nachweisen, daß die glykogenfreie Leber, wenn sie mit Rinderblut durchströmt wird, keine Milchsäure bildet; daß dagegen die glykogenreiche Leber unter den gleichen Bedingungen reichliche Mengen Milchsäure erzeugt. Letztere erwies sich als *d*-Milchsäure. Die Milchsäurebildung konnte, freilich in geringerem Maße, auch dadurch erzielt werden, daß man dem Durchblutungsblut bei Durchströmung einer glykogenfreien Leber Traubenzucker oder d-l-Alanin zusetzte. In der künstlich durchbluteten Leber wird demnach sowohl aus Kohlenhydraten wie aus Alanin Milchsäure gebildet. (Biochem. Ztschr. 45. 1—17. 25/9. Frankfurt a. M. Städt. chem.-physiol. Inst.) HENLE.

Siegfried Oppenheimer, *Über Milchsäurebildung in der künstlich durchströmten Leber*. II. Mitteilung. Glykogenfreie Hundelebern wurden mit Rinderblut durchströmt, welchem Lävulose, Arabinose, Inosit oder Glycerin zugesetzt war, und es wurde ermittelt, ob das Blut nach der Durchströmung mehr Milchsäure enthielt als vorher. Es zeigte sich, daß Lävulose u. Glycerin unter den angegebenen Verhältnissen d-Milchsäure erzeugen, wogegen eine B. von Milchsäure aus Arabinose oder Inosit nicht beobachtet wurde. (Biochem. Ztschr. 45. 30—44. 25/9. Frankfurt a. M. Städt. chem.-physiol. Inst.) HENLE.

Ernst Schmitz, *Über das Verhalten des Glycerins bei der künstlichen Durchblutung der Leber*. Es wurde der Glyceringehalt von normalem Rinder-, Schweine- und Hundeblut bestimmt. Der Glyceringehalt des Rinderbluts betrug 0,0017 bis 0,0024%; der des Schweinebluts 0,0029—0,0048%; der des Hundebluts 0,0038%. Wurden glykogenfreie Hundelebern mit Schweineblut durchströmt, so nahm der Glyceringehalt des letzteren ab; wurden stark glykogenhaltige Hundelebern mit Schweine- oder Hundeblut durchströmt, so trat eine solche Abnahme nicht ein, eine Zunahme war aber auch nicht nachzuweisen. Dem Durchblutungsblut zugesetztes Glycerin wurde von der glykogenreichen Leber in beträchtlichem Maße zum Verschwinden gebracht. (Biochem. Ztschr. 45. 18—29. 25/9. Frankfurt a. M. Städt. chem.-physiol. Inst.) HENLE.

Niro Masuda, *Über das Auftreten aldehydartiger Substanzen bei der Leberdurchblutung und über Acetessigsäurebildung aus Äthylalkohol*. Bei Durchströmung der normalen, glykogenarmen Hundeleber mit Rinderblut ohne Zusatz oder unter Zusatz von Isovaleriansäure oder Acetessigsäure treten aldehydartige Substanzen nicht auf; nach Durchströmung mit Rinderblut unter Zusatz von d-Zuckersäure lassen sich dagegen in letzterem neben Aceton flüchtige, jodbindende Substanzen nachweisen, die durch Ag_2O leicht zerstört werden. Ihre Natur ist noch nicht festgestellt. Bei Durchströmung mit Rinderblut unter Zusatz von Äthylalkohol entstehen aus letzterem Acetessigsäure und daneben anscheinend beträchtliche Mengen von Acetaldehyd. (Biochem. Ztschr. 45. 140—56. 25/9. Frankfurt a. M. Städt. chem.-physiol. Inst.) HENLE.

Gustav Embden und Karl Baldes, *Über Umwandlung von Acetaldehyd in Äthylalkohol im tierischen Organismus*. Leberbrei vom Hunde wurde mit Acetaldehyd versetzt u. das Gemisch 30—40 Min. lang einer Temp. von 40° ausgesetzt; vor Beginn u. nach Beendigung eines jeden Vers. wurde der Leberbrei auf seinen Gehalt an Äthylalkohol untersucht. Stets waren erhebliche Mengen des Acetalde-

hyds unter der Einw. des Leberbreis in *Äthylalkohol* übergegangen. Auch bei Durchblutung einer Hundeleber mit Rinderblut wird dem letzteren zugesetzter Acetaldehyd zu *Äthylalkohol* reduziert. (Biochem. Ztschr. 45. 157—66. 25/9. Frankfurt a. M. Städt. chem.-physiol. Inst.) HENLE.

Emil Abderhalden und Rudolf Hanslian, *Das Verhalten der anorganischen Bestandteile der Nahrungsmittel im Magendarmkanal*. I. Mitteilung. *Über das Verhalten des im Fleisch enthaltenen Eisens und Calciums bei der Verdauung*. Um festzustellen, ob bei der Verdauung Verb. übrig bleiben, die anorganische Bestandteile in charakteristischer ursprünglicher Form enthalten oder aber, ob alle diese Bindungen gel. werden, wurde Pferdefleisch, dem man durch einstündiges Kochen mit W. kein Eisen oder Calcium entziehen konnte, mit Pankreatin bei 37° verdaut. Die Verdauung wurde zu verschiedenen Zeiten unterbrochen, um den Gehalt der Verdauungsflüssigkeit an Eisen und Calcium zu bestimmen. Schon nach kurzer Zeit, z. B. nach acht Tagen, läßt sich der größte Teil des Eisens und Calciums in der Verdauungsflüssigkeit in freiem Zustand nachweisen. Da die Verdauung also für organische und anorganische Stoffe gleichmäßig eine Zerlegung charakteristischer Strukturen und eine Vernichtung eines spezifischen Baues bewirkt, so sind die in der natürlichen Nahrung enthaltenen anorganischen Bestandteile nicht unersetzlich; es genügt, wenn die notwendigen Elemente in hinreichender Menge und in leicht abspaltbarer Form vorhanden sind. Wegen der Methoden der Eisen- und Calciumbest. muß auf das Original verwiesen werden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 80. 121—35. 10/8. [2/7.] Physiol. Inst. d. Univ. Halle.) FÖRSTER.

G. Embden, K. Baldes und E. Schmitz, *Über den Chemismus der Milchsäurebildung aus Traubenzucker im Tierkörper*. Gewaschene Blutkörperchen vom Hund und vom Menschen wurden auf ihren Gehalt an Milchsäure untersucht; gleich große Blutkörperchenportionen blieben teils ohne Zusatz, teils unter Zusatz von Dextrose, d-l-Glycerinaldehyd oder Dioxyceton 2—3 Stdn. stehen und wurden alsdann ebenfalls auf ihren Milchsäuregehalt analysiert. Es zeigte sich, daß Dextrose und Dioxyceton die Milchsäurebildung in gewaschenen Blutkörperchen merklich, und daß Glycerinaldehyd dieselbe in ganz außerordentlichem Maße steigert. Die nach Zusatz von Glycerinaldehyd resultierende Milchsäure erwies sich als ein Gemisch von d-l- u. l-Milchsäure. Wurden glykogenarme Hundelebern mit Rinderblut durchblutet, welchem Glycerinaldehyd zugesetzt war, so wurde gleichfalls ein beträchtlicher Teil dieses Glycerinaldehyds in ein Gemisch von d-l- und l-Milchsäure verwandelt. Die Verss. lassen den Schluß zu, daß bei der Umwandlung des Traubenzuckers in Milchsäure durch Blutkörperchen, wie auch beim Abbau der Kohlenhydrate in der durchbluteten Leber, *Glycerinaldehyd* als Zwischenprodukt auftritt. (Biochem. Ztschr. 45. 108—33. 25/9. Frankfurt a. M. Städt. chem.-physiol. Inst.) HENLE.

A. Lebailly, *Antikomplementäre Wirkung präcipitierender Sera*. Um präcipitierende Sera zu gewinnen, wurden 12 Kaninchen mit *Globulinen* u. *Serinen* injiziert. Alle 12 Sera inaktiviert zeigten bereits allein ausgesprochene antikomplementäre Wrkg.; 2 n. Kaninchensera, ein agglutinierendes und 3 hämolysierende Sera, besaßen diese Wrkg. nicht. Die antikomplementäre Wrkg. der Präcipitine wird leicht durch eventuelle hämolysierende Eigenschaften den angewandten roten Blutkörperchen gegenüber verdeckt; alsdann erscheint die antikomplementäre Wrkg. erst nach dem Digerieren mit den Antigenen und täuscht dann eine Komplementablenkung vor. Diese konstante Wrkg. der präcipitierenden Sera ist schwer aufzuklären, denn 2 dieser Sera auf Komplementgehalt geprüft, zeigten keine Abweichungen von

der Norm. Die Wrkg. zeigte sich nur bei einstündigem Digerieren mit dem Komplement, und sie war ausschließlich bei den präcipitierenden Seris bemerkbar. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 15. 48—59. 10/9. [1/7.] Löwen [Belgien]. Biolog.-chem. Lab. von Prof. M. IDE.) PROSKAUER.

Friedrich Luithlen, *Veränderung des Chemismus der Haut bei verschiedener Ernährung und Vergiftungen* (vgl. S. 369). Die Haut zeigt sowohl bei verschiedener Ernährung, als bei chronischer Säurevergiftung und Zufuhr von oxalsaurem Na eine Änderung ihres Gehaltes an Kationen, die sich in folgender Übersicht illustriert:

	Ca	Mg	K	Na
Bei gemischtem Futter	0,0025	0,0019	0,0010	0,0213
„ Haferfütterung	0,0022	0,0015	0,0047	0,0148
„ Grünfutter	0,0030	0,0038	0,0144	0,0209
„ Zufuhr von HCl	0,0047	0,0032	0,0147	0,0112
„ „ „ Na-Oxalat	0,0035	0,0024	0,00797	0,0315

Die Zahlen bedeuten Grammäquivalente der Basen pro 100 g trockene Haut. Danach ist die Haut bei Haferfütterung ärmer an Gesamtäquivalenten, ärmer an Ca, Mg und Na, reicher an K. Bei Grünfutter reicher an Gesamtäquivalenten, reicher an Ca und Mg. Die Hautveränderung bei Haferernährung bildet einen Übergang zu den Befunden bei HCl-Vergiftung, wo besonders ein Na-Verlust und zugleich eine Zunahme von Ca und Mg auftritt. Das oxalsaure Na verursacht K-Verlust, dabei Zunahme von Ca, Mg und Na. Die bei der HCl- und Oxalsäurevergiftung beobachtete Vermehrung des Ca und des Mg in der Haut steht in auffallendem Gegensatz zu dem früher (l. c.) bei HCl-Vergiftung beobachteten Ca- und Mg-Verlust des Organismus. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 69. 365—74. 13/9. Wien. Pharmakol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Friedrich Luithlen, *Mineralstoffwechsel eines mit Hafer ernährten Kaninchens bei Zufuhr von oxalsaurem Natrium*. Die vorstehend erwähnten Beobachtungen über die Veränderungen des Kationengehaltes der Haut bei Zufuhr von oxalsaurem Natrium wurden durch das Studium der Veränderungen im Gesamtorganismus ergänzt. Bei Vergiftung mit oxalsaurem Na tritt beim Kaninchen ein Verlust an Basen, eine Demineralisation ein. Die Vermehrung der Ausscheidung betrifft in erster Linie das K, in zweiter das Ca, während Mg kaum beteiligt erscheint. Dagegen wird Na im Körper zurückbehalten. Der Vergleich der Aufnahme mit der Ausscheidung ergibt, daß der Organismus ärmer an Ca und K, dagegen reicher an Mg, besonders aber an Na wird. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 69. 375 bis 380. 13/9. Wien. Pharmakol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

M. Loewit und G. Bayer, *Anaphylaxiestudien. 3. Mitteilung. Die Bedeutung des Komplementes für den akuten Shock bei der aktiven Anaphylaxie*. (2. Mitt. vgl. LOEWIT, S. 47.) Nach FRIEDBERGER findet bei der B. des Anaphylatoxins die Giftbildung aus Antigen und Antikörper im Tierkörper und in vitro nur statt bei gleichzeitiger Einw. von Komplement, welches dabei eine Verminderung erfährt. Diese Komplementverminderung im akuten, tödlichen und anaphylaktischen Shock wurde in wechselndem Grade auch von den Vff. an vorbehandelten Meerschweinchen bei Verwendung von Pferde- und Rinderserum als Antigen festgestellt. Bei der Verwendung von Hühnereiweiß als Antigen war eine Komplementabnahme in und nach dem Shock in der Regel nicht vorhanden. Die Möglichkeit eines anaphylaktischen Shocks ohne Mitwirkung von ungebundenem Komplement erbellt namentlich aus dem Umstand, daß nach intravenöser Zufuhr von Antikomplementserum und

dadurch bewirkter vollständiger Komplementfixation ein typischer anaphylaktischer Shock ausgelöst werden kann. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 69. 315—47. 13/9. Innsbruck. Inst. f. experim. Pathol. der K. K. Univ.) GUGGENHEIM.

H. Fühner und W. Greb, *Untersuchungen über den Synergismus von Giften. II. Die Mischhämolyse.* (I. Mitt. H. FÜHNER, S. 1042.) Bei Verss. über Mischhämolyse, ausgeführt an Rinderblut bei Zimmertemp. mit verschiedenen Gruppen von chemisch einheitlichen Hämolyticis — Methyl-, Äthyl-, Propylalkohol, Isopral, Chloralhydrat, Äthylurethan, Aceton, Phenol, Essigsäure, NH_3 , Piperidin, Chinin- und Solaninchlorhydrat, Saponin, Digitonin, glykocholsaures Natrium —, welche in Mischung ihrer halben lösenden Mengen zur Verwendung gelangten, ergab sich teils Verstärkung, teils Summation, teils Verminderung der berechneten Wrkg. Bei weitem am häufigsten wurde letztere beobachtet. Dies ist zum Teil darauf zurückzuführen, daß die Verss. mit ungewaschenen Blutkörperchen ausgeführt wurden. Vergleichende Verss. mit Saponin + NH_3 an ungewaschenen und gewaschenen Blutkörperchen ergaben im ersten Fall Abschwächung, im anderen Summation oder Verstärkung der Wrkg. Allgemein gültige Gesetzmäßigkeiten für die *kombinierte Wrkg. der Hämolytica*, wie sie das Gesetz von BÜNGI über die Wrkg. von Arzneikombinationen (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 8. 523; C. 1911. I. 905) postuliert, lassen sich aus den Verss. nicht ableiten. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 69. 348—64. 13/9. Freiburg i. B. Pharmakol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Hygiene und Nahrungsmittellehrie.

Meister, *Über die Beurteilung des Trinkwassers nach den geologischen Verhältnissen.* (Vortrag auf der 25. Jahresversammlung des schweizerischen Vereins analytischer Chemiker am 30. u. 31/5. u. 1/6. 1912 in Zürich.) Zusammenfassende Besprechung über die einschlägigen Verhältnisse unter besonderer Berücksichtigung der für die Schweiz maßgebenden Umstände. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 3. 295—300. [1/6.*]) RÜHLE.

Adolf Ambroz, *Vergleichende Untersuchungen über die bakteriologische Wirkung einiger Wasserstoffsuperoxydpräparate.* Das Hyperol (von GEDEON RICHTER, Budapest) stellt eine krystall. Verb. von Carbamid u. H_2O_2 , $\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{H}_2\text{O}_2$ mit 35 Gew.-% bzw. 110 Vol.-% H_2O_2 dar; es übertrifft in jeder Hinsicht alle übrigen H_2O_2 -Präparate, ja sogar teilweise auch das MERCKsche Perhydrol. Diese höhere baktericide Fähigkeit scheint bedingt zu sein, teils dadurch, daß das Hyperol eine org. S. (Citronensäure, obwohl in unbeträchtlicher Menge) enthält (vgl. CRONER, Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 63. 319; C. 1909. II. 1147). Andere Vorzüge des Hyperols vor anderen H_2O_2 -Präparaten beruhen darauf, daß es H_2O_2 in hochkonzentrierter und fester Form enthält, mit dem man sehr bequem in der Praxis umgehen, und das man gut konservieren kann. Auch die wss. Lsgg. des Hyperols sind sehr beständig. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 72. 470—85. 30/8. Prag. Bakteriolog. Inst. d. K. K. böhm. techn. Hochschule.) PROSKAUER.

F. Porchet, *Über die Veränderungen der Zusammensetzung des Weines.* (Vortrag auf der 25. Jahresversammlung des Vereins schweizerischer analytischer Chemiker am 30. u. 31/5. u. 1/6. 1912 in Zürich.) Vf. berichtet über seine, an waadtländischen Weinen gemachten Erfahrungen über den Einfluß der Art u. der Kultur der Rebe, des Klimas und meteorologischer Bedingungen und der Bewirt-

schaffung auf den Gehalt an Zucker u. Gesamtsäure. Insbesondere wird darauf hingewiesen, daß beim Hervorbringen eines gesteigerten Ertrages auf einer bestimmten Weinbergsfläche, sei es durch nur mäßiges Beschneiden der Stöcke oder besonders kräftige Düngung oder beides zusammen, zwar mehr Wein, aber von schlechterer Art erhalten wird, als bei weniger forciertem Betriebe sich ergibt. Im besonderen kann solcher Wein bezw. Most keinen seinem geringeren Alkoholgehalte entsprechend erhöhten Säuregehalt enthalten, so daß er den Eindruck der Wässerung macht, obgleich er vollkommen naturrein ist (vgl. nachfolg. Ref.). (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 3. 282—93. [1/6.*] Lausanne. Station viticole.) RÜHLE.

Zurbriggen, *Die Walliser Weine 1911*. (Vortrag auf der 25. Jahresversammlung des schweizerischen Vereins analytischer Chemiker am 30. u. 31/5. u. 1/6. 1912 in Zürich.) Die Unterss. von 82 solchen Weinen zeigen, daß die Weine gegenüber den letzten Jahren einen schwächeren Alkoholgehalt, besonders aber einen auffallend niederen Gehalt an Gesamtsäure und Mineralstoffen aufweisen. Der Grund hierfür wird in der überaus großen Ernte des Jahres 1911 und in der Trockenheit des Sommers 1911 gefunden (vgl. vorst. Ref.). (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 3. 293—95. [1/6.*]) RÜHLE.

Adolf Günther, *Ergebnisse der amtlichen Weinstatistik. Berichtsjahr 1910/11*. (Vgl. auch Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 39. 1; C. 1912. I. 44.) *Tl. I. Weinstatistische Untersuchungen*. Im obigen Berichtsjahre wurden 931 Weine u. 6748 Moste unters. — In der am 28. u. 29/9. 1911 in Neuenahr stattgefundenen Sitzung der Kommission für die amtliche Weinstatistik kamen nachfolgende Fragen zur Verhandlung:

Kulisch berichtete über den Säurerückgang in gezuckerten und nichtgezuckerten Weinen. Die ganz ausnahmsweise sauren Jahrgänge, soweit die Moste Elsaß-Lothringens in Betracht kommen, wiesen meist Säuregehalte auf, die in der Mehrzahl der Fälle 16‰ — 20‰ überschritten; sie boten für einen weitgehenden Rückgang sehr günstige Verhältnisse (niedriger Gehalt an A., hoher Gehalt an Wein- und Äpfelsäure) dar. Besonders ausschlaggebend für den Eintritt des Säurerückganges war auch die Temp.; der Weinsteinausfall erfolgte während der Kelterung und Hauptgärung so schnell, daß die Moste sich schon innerhalb eines Tages im Säuregrad wesentlich veränderten. Sofern die Bedingungen für die biologische Säurezers. nur gegeben waren, erfuhren die saueren Moste sehr hohe Rückgänge an S. Dem entsprach auch der hohe Milchsäuregehalt. Die Entw. des 1910 Jahrganges ist nicht so ungünstig verlaufen, als man anfangs annahm. — Ferner wurde von denselben berichtet über *Zuckerungsverss.*, die mit 1910er Mosten in der Versuchsstation Colmar durchgeführt worden sind. Die Naturweine zeigten sämtlich einen sehr weitgehenden Säureabbau; bei der Lagerung in einem auf 15° erwärmten Keller war das Maximum des Säurerückganges im Triembacher Wein (Most bis 16‰ S.) schon nach wenigen Wochen, im Westhaltener Wein (Most von 17‰ S.) nach einigen Monaten eingetreten. Die Zuckeringabe hatte den Säurerückgang nicht gehemmt, sondern eher beschleunigt. Die Wrkg. einer sachgemäßen Zuckeringabe auf die Besserung des Geschmackes ist um so größer, je geringer und unreifer der zu zuckernde Wein ist. Selbst bei den ausnahmsweise sauren Versuchsweinen konnte durch eine Zuckeringabe mit 20‰ Zuckerwasser ein im Handel für sich durchaus verwertbares Erzeugnis erzielt werden; bei Anwendung von CaCO_3 ist eine Herabsetzung der S. in so weitgehendem Grade möglich, daß die erzeugten Prodd. selbst für die gegen säuerliche Art empfindliche Verbraucher nicht mehr zu hart sind.

Th. Omeis, *Unterss. im Versuchsjahre 1910/11 über den Säurerückgang im Weine* (vgl. nachstehendes Referat).

Von der Heide teilt die *Verss. über Umgärung zweier 1910er Obermoselweine* mit. Die Resultate der chem.-physikal. Unters. (ausgeführt von BARAGIOLA in der Schweizer. Vers.-Anst. f. Obst- u. Gartenbau in Wädensvil) sind in Tabellen wiedergegeben. Bei diesen Unterss. ist zum ersten Male der Vers. gemacht worden, quantit. zu bestimmen, wieviel Milchsäure durch den *Mikrococc. malolacticus* aus Äpfelsäure gebildet wird; 100 ccm n. Äpfelsäure liefern 37—42 ccm n. Milchsäure. Der Extraktgehalt der Weine sank von 2,6 auf 1,8, bzw. 2,0 g, wobei der Säurerückgang sehr mit ins Gewicht fällt, so daß die Extrakte nicht ohne weiteres miteinander verglichen werden dürfen.

Krug (Speyer) berichtete über *Zuckerungsverss. mit Pfälzer Mosten* (vgl. nachstehendes Referat), und Wellenstein im Anschluß hieran über seine *Zuckerungsverss. mit Mosehweinen des Jahres 1910*. Der Säureabbau setzte bald nach der Hauptgärung bei allen Weinen ziemlich gleichzeitig ein; am stärksten war der Rückgang bei den Weinen, welche als Most die höchste S. hatten, wobei sich zeigte, daß die verzuckerten Weine auch prozentualiter ihre S. durchgängig nicht in dem gleichen Maße abgebaut hatten, wie die zugehörigen naturreinen Weine.

Mit einem Weine von der Obermosel, der nach erfolgter Umgärung noch zu sauer geblieben war, wurden, wie von der Heide vortrug, *Entsäuerungsverss. mit NH₃ und verschiedenen Calciumsalzen vorgenommen*. Die bisherigen Verss. haben so ermutigende Resultate gezeigt, daß sie fortgesetzt werden sollen. — Derselbe berichtet über die *Analysen von 3 Fudern Moselwein des Jahrganges 1908* u. eines *Piesporters, Jahrg. 1904*, Krescens Graf von Kesselstatt (Steigpreis 25000 M.). Dieser bisher teuerste Moselwein hatte folgende Zus.:

D.	0,9983	Äpfelsäure	0,541 g in 100 ccm
A.	8,75 g in 100 ccm	Milchsäure	0,073 g " " "
Extrakt	3,38 g " " "	Bernsteinsäure . .	0,083 g " " "
Glycerin	1,07 g " " "	Essigsäure	0,07 g " " "
Zucker	0,48 g " " "	Gerbsäure	0,05 g " " "
SS.	1,02 g " " "	Oxyäthansulfosäure	0,015 g " " "
Weinsäure	0,185 g " " "	Mineralbestandteile	0,182 g " " "

Alkalität der Asche (nach FARNSTEINER) 0,93 ccm n. Lauge,
A.: Glycerin = 100 : x = 12,2.

Über den *Glyceringehalt der Moselweine* bemerkte der Vortragende, daß ein Saarwein aus dem Jahre 1904 bei einem Alkoholgehalte von 8,28 g in 100 ccm einen Glyceringehalt von 1,40 g aufgewiesen habe, was A.: Glycerin = 17 entspräche. Es erschien daher bedenklich, den Wein als Naturwein anzuerkennen. Nachdem jedoch auf andere Weise die Naturreinheit des Weines nachgewiesen war, wurden die Alkohol-Glycerinverhältnisse der Moselweine aus der amtl. Weinstatistik zusammengestellt. Es ergab sich, daß im allgemeinen diese Verhältnisse im Moselweine zwischen 6 u. 10 schwanken; im Jahre 1904 gingen sie bis auf die Zahl 15 herauf; es ist nicht unmöglich, daß in vereinzelten Fällen die Verhältniszahl noch höher steigen kann.

Kerp, Kulisch, Krug, Wellenstein, von der Heide referieren über die *Frage der Festsetzung einer Grenzzahl der Weine an SO₂*. Aus der Weinstatistik für 1663 Weine geht hervor, daß 80,5% bis zu 30 mg, 6,9% 31—50 mg, 12,6% der Weine über 50 mg freie SO₂ i. l. enthalten. Nach den im Gesundheitsamte angestellten Erhebungen erscheint für deutsche Konsumweine eine Grenzzahl von 150—200 mg gesamter und 20—30 mg freier SO₂ im l nicht zu niedrig gegriffen zu sein. KERP erörtert die in jüngster Zeit in Frankreich in dieser Frage getroffenen

behördlichen Maßnahmen und faßt die Resultate der im Gesundheitsamt über die physiologische Wirksamkeit der SO_2 und ihrer Verbindungen angestellten Versuche zusammen. Vom hygienischen Standpunkte aus seien gegen die Zulassung der SO_2 in Mengen bis zu 200 mg im l Wein Bedenken nicht zu erheben. — KULISCH will bezüglich einer Grenzzahl den hochwertigen edlen deutschen Ausleseweinen eine Ausnahmestellung zuerteilen, da bei diesen mit hohem Gehalten an SO_2 gerechnet werden muß; ebenso bei den Schankweinen Elsaß-Lothringens. — KRUG äußerte sich sodann zu der Frage der Begrenzung der SO_2 vom Standpunkte der Qualitätsweinerzeugung. — Nach WELLENSTEIN ist anzunehmen, daß man an der Mosel bisher mit Mengen von weniger als 200 mg SO_2 bei der Kellerbehandlung ausgekommen zu sein scheint. — VON DER HEIDE bestätigt die Angabe WELLENSTEINS, daß die Moselweine ausnahmslos sehr sparsam mit Schwefel behandelt werden. Nach weiteren Mitteilungen von OMEIS u. MAYRHOFER über dieselbe Frage erklärte sich die Kommission mit einer Grenzzahl von 200 mg gesamter und 50 mg freier SO_2 im l. für deutschen Konsumwein, der in den Verkehr gelangt, einverstanden u. befürwortete, Ausschankweine, sowie solche Weine von der Regelung vorerst auszuschließen, deren Alkoholgehalt, vermehrt um die aus dem unvergorenen Zucker berechnete Alkoholmenge, mehr als 10 g in 100 cem beträgt (Hochgewächse).

Günther referiert über die Beurteilung der gespriteten (stummgemachten) Traubenmoste ausländischer Herkunft, schildert die Bereitungsart der portugiesischen „Vinhos abafados“ (Geropigas) und der Portweine, der spanischen „Vinos dulces“ (Mistelas), sowie der samischen Weine u. erläuterte die gesetzlichen Bestst., die in Portugal, Spanien u. Samos zur Regelung des Weinverkehrs erlassen worden sind. Es wurde schließlich folgender Leitsatz beschlossen: „4. Bei der Beurteilung der Süßweine ist der Glyceringehalt von wesentlicher Bedeutung, um einen Schluß auf den Grad der Vergärung des Weines zu gestatten. Ein nicht sehr früh gespriteter Süßwein soll mindestens 6 g Mostgärungsalkohol in 100 cem enthalten“. Von der Kommission wurde es als keine unbillige Anforderung angesehen, von Erzeugnissen, die auf die Bezeichnung „Wein“ Anspruch erheben wollen, zu verlangen, daß sie einen Mindestgehalt von 6 g Gärungsalkohol aufweisen.

Günther, Die Beurteilung spanischer Weine aus dem Panadésgebiet, welche nach der 1910er Mißernte in großen Mengen eingeführt worden waren, ist wegen des Fehlens einwandfreien analytischen Materials noch eine sehr unsichere. Der Name leitet sich von der spanischen Landschaft Panadés in Katalonien her. Nach neueren Unterss. von Fiehe lag bei 6 Weißweinen der Gehalt an A. zwischen 7,66—9,42 g, an Extrakt zwischen 1,65—1,97 g, an freier S. zwischen 4,8—6,7 g i. l, der Gehalt an Milchsäure bewegt sich innerhalb der Grenzen zwischen 1,6 bis 3,0‰, ein Zeichen, daß ein erheblicher Säurerückgang stattgefunden hat. Die flüchtige S. steigt bis auf 0,12, der Zuckergehalt auf 0,15 g, die Gesamtweinsäure beläuft sich auf 1,3—2,5‰; freie Weinsäure ist in den meisten Fällen nicht vorhanden. Der Aschengehalt ist bei der Mehrzahl der Weine abnorm hoch, das Aussehen des Extraktes war in 3 Fällen anormal, einmal fast normal und zweimal normal. Der niedrige Gehalt an S. u. Extrakt im Verhältnis zu dem hohen Aschengehalt, welch' letzterer bei mehreren Weinen bis zu $\frac{1}{7}$ des Extraktes beträgt, verleihen den Weinen das Gepräge. Vf. führt ferner Analysen an, die von Dr. PETRI in Coblenz u. vom Direktor der Weinbaustation in Villa franca del Panadés ausgeführt worden sind. Weitere Ermittlungen über die Zus. dieser Weine sind im Gange.

Behrens macht über Verss. zur Bekämpfung der Heu- und Sauerwürmer mit arsenhaltigen Lsgg. und Tabakextrakten (Nicotin) Mitteilung. Bezüglich der Wrkg. der As-Verbb. ist nichts Neues bekannt geworden; die Verss. mit Tabakextrakten haben widersprechende Ergebnisse gezeigt. Die in der Kaiserl. Biolog. Anstalt für

Land- u. Forstwirtschaft angestellten Spritzungs- u. Fütterungsverss. haben ergeben, daß das Nicotin der wirksame Bestandteil der Tabakbrühen ist; freies Nicotin hat sich als die giftigste Form ergeben, ihm kommt in der Wrkg. das Nicotin der Tabakextrakte sehr nahe, während die geprüften Nicotinsalze weit weniger wirksam waren. Im Anschluß daran berichtet **Schätzlein** (Neustadt a. d. Haardt) über die von ihm angestellten Verss. mit *Nicotinschmierseifenbrühe* u. Tabakextrakt der österr. Tabakmanufaktur, sowie **GÜNTHER** über die Verhandlungen der französischen Académie de Médecine vom 4. und 11/7. 1911 betreffend die Verwendung der As-Verbb. (Bull. de l'Acad. de Méd. [3] 66. S. 59).

Es folgen die Berichte der Untersuchungsanstalten, welche mit der Ausführung der weinstatistischen Unterrs. betraut sind. 1. *Preußen*: A. Rheingau, Rheintal unterhalb des Rheingau, Gebiet der Nahe, Mosel, Saar und Ahr von **C. von der Heide** (Geisenheim); — B. Weinbaugebiet der Nahe, der Nahe und des Glans des Rheintals linksrheinisch unterhalb des Rheingaus, des Rheingaus, des Rheins und des Mains von **Stern** (Kreuznach); — C. Gebiet der Mosel, des Rheins u. der Ahr von **Petri** (Coblenz); — D. Gebiet der Obermosel, Saar, Ruwer von **Wellenstein** (Trier). — 2. *Bayern*: A. Franken von **Omeis** (Würzburg; *der Gehalt fränkischer Weine an SO₂* von **Omeis** (Würzburg). — B. Pfalz von **Halenke u. Krug** (Speyer). — 3. *Königreich Sachsen* von **Süss** (Dresden). — 4. *Württemberg* von **R. Meissner** (Weinsberg). — 5. *Baden* von **F. Mach u. A. Stang** (Augustenberg). — 6. *Hessen*: A. Rheinhessen von **Mayrhofer** (Mainz); — B. Bergstraße u. Odenwald von **H. Weller** (Darmstadt). — 7. *Elsaß-Lothringen*: A. Oberelsaß, Unterelsaß und Lothringen von **P. Kulisch** (Colmar i. E.); B. Unterelsaß von **Amthor u. P. Kraus** (Straßburg). — Ein Anhang enthält den Umfang des Weinverschnittgeschäftes im deutschen Zollgebiet im Kalenderjahre 1911. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 42. 1 bis 217. Sept.)

PROSKAUER.

Weinstatistik, Ergebnisse der amtlichen Weinstatistik. Berichtsjahr 1910/1911. Teil II. *Moststatistische Untersuchungen: Berichte der beteiligten Untersuchungsstellen, gesammelt im Kaiserl. Gesundheitsamte.* (Vgl. vorsteh. Referat.) (Vgl. auch Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 39. 170; C. 1912. I. 47.) Es berichten für 1. *Preußen*: **A. C. von der Heide** (Geisenheim a. Rh.), Maingau, Rheingau, Rheintal unterhalb des Rheingaus, Gebiet der Nahe, Mosel, Saar, Ruwer, Ahr und Lahn, sowie ostdeutsches Weinbaugebiet; **B. Stern** (Kreuznach), Weinbaugebiet der Nahe u. des Glans (Kreise Kreuznach und Meisenheim), des Rheintals unterhalb des Rheingaus, des Rheingaus, der Lahn und des Rheins und Mains; **C. Petri** (Coblenz), Gebiet der Mosel, des Rheins und der Ahr; **D. A. Wellenstein** (Trier), Gebiet der Saar, Obermosel, Sauer, Mittelmosel, Ruwer und Lieser. — 2. *Bayern*: **A. Th. Omeis** (Würzburg), Franken; **B. Halenke u. Krug** (Speyer), Pfalz. — 3. *Königr. Sachsen*: **Süss** (Dresden). — 4. *Württemberg*: **R. Meissner** (Weinsberg). — 5. *Baden*: **F. Mach u. A. Stang** (Augustenberg). — 6. *Hessen*: **A. Mayrhofer**, Rheinhessen; **B. H. Weller**, Bergstraße und Odenwald. — 7. *Elsaß-Lothringen*: **A. P. Kulisch** (Colmar i/E.), Ober-, Unterelsaß und Lothringen; **B. C. Amthor u. P. Kraus** (Straßburg), Unterelsaß u. Lothringen. — Anhang: *Weinmoststernte* im Jahre 1911. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 42. 218—595. September.)

PROSKAUER.

Th. Omeis, Versuche und Untersuchungen zur Erforschung des Säurerückganges im Weine. (Vgl. auch Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 39. 434; C. 1912. I. 47.) Die Verss. mit Frankenwein haben dargetan, daß auf den Eintritt und den Verlauf des biologischen Säureabbaues im Weine vornehmlich die Temp., das Aufrühren der Hefe, der Alkoholgehalt des Weines und der Grad des Schwefelns der Fässer beim Abstiche der Jungweine von Einfluß sind. Durch Heizen des Gärkellers

im Spätherbste auf etwa 15° kann man Bedingungen schaffen, die bei saueren Weinen den biologischen Säureabbau wesentlich fördern; bei 4° im Keller, bzw. im Weine wird der Säureabbau vollständig hintangehalten. Bei alkoholarmen Weinen (56° Öchsle, entsprechend 5,6 Gew.-% A.) ruft ein Aufrühren der Hefe keine wesentliche Förderung des biologischen Säureabbaues hervor, dagegen wird dieser wesentlich gefördert bei einem im nichtgeheizten Gärkeller zur Einlagerung gekommenen Weine mit ca. 75° Öchsle, bzw. ca. 7,5° Gew.-% A. Je alkoholreicher die Weine sind, um so langsamer verläuft der biologische Säureabbau, was namentlich bei Einlagerung bei niederer Temp. in Erscheinung tritt. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 42. 597—603. Sept. Würzburg. Landwirtsch. Kreisversuchsstat.) PROSKAUER.

Th. Omeis, Versuche bezüglich Entsäuern des Weines mit reinem gefällten kohlen-sauren Kalk. Die Verss. wurden mit Frankenweinen ausgeführt. Ein fremder Geschmack hat sich infolge der Entsäuerung mit reinem gefällten CaCO₃ nicht gezeigt. CaCO₃ mit fremdem Beigeschmack darf zur Entsäuerung nicht Verwendung finden. Bei Anwendung von größeren Mengen CaCO₃, als der im Weine vorhandenen Menge Weinsäure entspricht, verschwindet diese bis auf Spuren; eine derartig weitgehende Entsäuerung ist nicht ratsam. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 42. 604—6. Sept. Würzburg. Landwirtsch. Kreisversuchsstat.) PROSKAUER.

Halenke und Krug, Vergleichende Versuche über den Säurerückgang in ungezuckerten und gezuckerten Weinen des Jahrganges 1910 aus dem Weinbaugebiet der Pfalz. Sowohl die Naturweine, wie auch die zu Beginn des Herbstes gezuckerten Weine zeigten im Gegensatz zu den 1908er und 1909er Verss. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 39. 450; C. 1912. I. 48) im ersten Stadium ihrer Entw. keinerlei nennenswerte Säureabnahmen. Dagegen trat bei den Mitte Dezember 1911 umgegorenen Weinen schon bald nach der Aufzuckerung ein sehr weitgehender und bemerkenswerter Säurerzerfall ein, indem unter B. erheblicher Mengen von Milchsäure (ca. 7‰) die ursprüngliche Mostsäure von 21,19 auf 9,1, bzw. 10,15‰ zurückging, Säureverminderung mithin von 12,09, bzw. 11,04‰. Danach können selbst außergewöhnlich saure Moste bei einer Zuckering im Rahmen der gesetzlichen Grenzen noch zu trinkbaren und wirtschaftlich verwertbaren Weinen verbessert werden. Ein später Abstich, namentlich aber das Aufrühren der Hefe befördert den Säureabbau außerordentlich, während ein starkes Schwefeln beim Abstiche der Weine den Säurerzerfall nicht nur hemmt, sondern ihn fast völlig unterdrückt. Die Abnahme der Milchsäure beim Lagern des Weines war diesmal nur unbedeutend. Die Verss. wurden bei niedriger Kellertemp. durchgeführt; es ist daher nicht ganz ausgeschlossen, daß die geringe Neigung der 1910er Jungweine zum Zerfall der Äpfelsäure in der ersten Zeit ihrer Entw. auf diesen Umstand zurückzuführen ist. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 42. 607—22. Sept. Speyer. Landwirtsch. Kreisversuchsstat. u. öffentl. Unters.-Anst. f. Nahrungs- u. Genußmittel.) PROSKAUER.

L. Musso, Über die destillierten blausäurehaltigen Wässer. Der Zweck der vom Vf. unternommenen Arbeit war der, festzustellen, ob der in Algier gut gedeihende *Prunus Mississipiensis* bezüglich der Darst. von Kirschlorbeerwasser den *Prunus Lauro-Cerasus* ersetzen kann. Die Resultate waren folgende: Die Blätter des *Prunus Mississipiensis* sind weniger reich an wirksamen Bestandteilen, als diejenigen von *Prunus Lauro-Cerasus*. Eine Substitution der letzteren Blätter durch die ersteren kann daher nur unter dem Gesichtspunkte des leichteren Fortkommens von *Prunus Mississipiensis* in Algier in Betracht kommen; sie erfordert eine Apparatur, durch welche es möglich gemacht wird, die HCN in den ersten Anteilen des

Destillates zu konzentrieren. Die zu verwendenden Blätter müssen möglichst frisch sein und sollten nur in mäßiger Weise zerkleinert (zerhackt) werden. Dem Kübler ist zweckmäßig eine leicht ansteigende Form zu geben. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 6. 301—8. Algier. Inst. PASTEUR.) DÜSTERBEHN.

Medizinische Chemie.

Casimir Strzyzowski, *Über den Übergang von Quecksilber in die Haarsubstanz nach subcutaner Quecksilbereinführung bei Lueskranken. Ein Beitrag zur Ermittlung von ganz geringen Quecksilbermengen auf mikrochemischem Wege.* Die vom Vf. angewendete Methode zum mikrochemischen Nachweis von Hg hat für Harn, Blut u. Milch die Empfindlichkeitsgrenzen 1 : 90 Millionen bis 1 : 110 Mill. aufgewiesen. Die zu untersuchenden Haare wurden mit Ä., A. und sd. W. gereinigt und mit HCl und KClO₃ auf dem Wasserbad am Rückflußkühler zerstört. In die durch Eindampfen chlorfrei gemachte Fl. wird H₂S eingeleitet u. das etwa entstandene HgS abfiltriert. Nd. und Filter werden in einer Porzellanschale mit 19%ig. HCl verrieben und durch 5 Tropfen einer 3%ig. KClO₃-Lsg. wieder auf dem Wasserbad in HgCl₂ übergeführt. Aus der sauren Fl. wird das vorhandene Hg auf einer Kupferlamelle abgeschieden. Das Kupferblech wird in Stückchen geschnitten und in einer Hartglasröhre, die an einem Ende zugeschmolzen u. nach der Fällung in der Mitte zu einer Capillare ausgezogen wird, durch Evakuieren und Erwärmen im Glycerinbad getrocknet. Dann wird die Capillare in der Mitte eingeschmolzen, der untere Teil der Röhre von dem oberen abgetrennt, und der Capillaranteil mikroskopisch betrachtet. Zum mikroskopischen Nachweis dient eine Asbestplatte, die in der Mitte durchlocht ist. In die Öffnung wird der Capillaranteil der mit den Kupferfragmenten besickelten Röhre hineingeschoben. Der untere Teil der Glasröhre wird dann von unten bis zur Verengung scharf erhitzt und dadurch das Hg hinter die Asbestplatte in die Capillare getrieben, die nach dem Abkühlen auf Ggw. von Hg-Kügelchen untersucht wird. Zur Kontrolle kann noch die mikrochemische Umwandlung von Hg-Kügelchen unter der Einw. von Joddampf nach STRYZOWSKI (Pharm. Post 37. 753; C. 1905. I. 213) dienen.

Aus den Ergebnissen der Unterss. von Haaren von mit Hg behandelten Lueskranken geht hervor, daß bei subcutaner Behandlung Hg auch in die Haare einzudringen vermag u. auch auf diese Weise vom Organismus ausgeschieden werden kann. Allerdings scheint die Hg-Menge eine sehr geringe zu sein und dürfte höchstens Bruchteile eines Milligrammes betragen. (Chem.-Ztg. 36. 1237—39. 22/10. Lausanne.) JUNG.

R. Maidorn, *Zur Chemie der Blutgiftanämien.* Bei einer Reihe von perniziösen Anämien verschiedenen Ursprungs scheint eine Vermehrung gewisser lipoidartiger, hämolytisch wirkender Substanzen die Blutveränderung hervorzurufen. Diese Substanzen sind besonders in den bei jenen Erkrankungen meist fettig degenerierenden Organen gefunden worden. Vf. sucht an experimentellen, durch Toluylendiamin oder durch P erzeugten anämischen Erkrankungen den Zusammenhang zwischen *Verfettung der Organe, speziell der Leber, und hämolytischer Wirksamkeit der aus ihnen durch Extraktion mit A. und Ä. gewonnenen Lipide* aufzuklären. Für die B. dieser Substanzen ist die Art der Organverfettung maßgebend. Sie entstehen nur bei der *Fettdegeneration*. Bei der akuten Toluylendiaminvergiftung sind sie erheblich vermehrt. Bei der akuten P-Vergiftung, die weniger intensiv auf die Degeneration der Leberzellen wirkt, tritt die Erhöhung des hämolytischen Effekts wenig hervor. Bei der chronischen Vergiftung tritt

zwar erhebliche Verfettung der Leber ein. Hierbei handelt es sich jedoch lediglich um eine vom sonstigen Ernährungszustand des Tieres abhängige Fettwanderung, resp. -infiltration, die keine Erhöhung des hämolytischen Wertes des Extrakts zur Folge hat. — Milzextirpation beeinflusst die akuten Vergiftungen nicht. Sie bewirkt bei der chronischen Vergiftung mit Toluylendiamin Herabsetzung des hämolytischen Wertes, wahrscheinlich als eine Folge des allgemein herabgesetzten Stoffwechsels. Bei der chronischen P-Vergiftung wird die durch die weitere Schädigung der Milzentfernung veranlaßte Inanition so intensiv, daß die Organzellen selbst zerfallen. Unter diesen Umständen tritt, ähnlich wie bei der Autolyse, eine Erhöhung des hämolytischen Wertes ein. (Biochem. Ztschr. 45. 328—45. 30/9. [4/8.] Halle a. S. K. med. Univ.-Poliklinik.) RIESSER.

Emil Abderhalden und Rudolf Hanslian, *Beitrag zur Kenntnis der Zusammensetzung der Blasensteine von Bewohnern Kleinasiens. Versuch, die Ursache ihrer Entstehung zu ergründen.* Die Blasensteine, die von Individuen verschiedener Nationalität und verschiedenen Alters stammten, setzten sich in der Hauptsache aus anorganischen Bestandteilen zusammen. Alle enthielten Ca, die meisten auch Mg und Phosphorsäure. In einigen wurden auch Oxalate, Carbonate und Urate gefunden. Im Weizen, der als solcher und in der Form des sog. Burghul ein Hauptnahrungsmittel der dortigen Bevölkerung ist, konnte kein höherer Ca- u. Mg-Gehalt gefunden werden als im europäischen Weizen. Höchstens könnte der unverhältnismäßig große Genuß des Weizens einen Blasensteinansatz begünstigen. Für die Blasensteinbildung ist entschieden wichtiger, daß sowohl das Quellwasser als das Grundwasser der dortigen Gegend außerordentlich hart ist; besonders die temporäre Härte ist sehr hoch. Es ist wahrscheinlich, daß diese leicht ausfallenden Carbonate des Ca u. Mg bei Entstehung der Blasensteine eine Hauptrolle spielen.

Für das *kleinasiatische Quellwasser* wurden folgende Werte gefunden: Gesamthärte = 14,88, temporäre Härte = 11,2, permanente Härte = 3,68 deutsche Härtegrade. Im l waren enthalten 110,8 mg CaO und 27,33 mg MgO. Für das *Grundwasser* wurden bestimmt: Gesamthärte = 30,8, Carbonathärte = 13,7, permanente Härte = 17,1 deutsche Härtegrade. Im l waren enthalten: 230,8 mg CaO und 56,63 mg MgO. Für *Saalewasser*, das für Mitteleuropa ein sehr hartes W. darstellt, wurde als Mittel von 7 Bestst. gefunden: Gesamthärte = 28, temporäre Härte = 9, bleibende Härte = 18 deutsche Härtegrade. Die Carbonathärte des kleinasiatischen W. wird also nicht erreicht. Zum Schluß wird eine ausführliche Beschreibung der gravimetrischen Best. des Ca u. Mg im Weizen gegeben. (Ztschr. f. physiol. Ch. 80. 113—20. 10/8. [26/6.] Physiol. Inst. der Univ. Halle.) FÜRSTER.

Pharmazeutische Chemie.

Carl Neuberg und Omer Schewket, *Veränderungen einiger Arzneimittel im Licht.* Die NEUBERGSchen Erfahrungen über die Lichtempfindlichkeit der meisten organischen, in der Natur vorkommenden Substanzen bei Gegenwart von Eisensalzen (Biochem. Ztschr. 13. 305; 27. 271; 29. 279; C. 1908. II. 1485; 1910. II. 1051; 1911. I. 56) werden auf das Studium einiger *eisenhaltiger Medikamente* angewandt. Eine Reihe derartiger Präparate: Ferrum saccharatum, Ferrum Kalium tartaricum, Ferrum lacticum und andere mehr, wies bei der Belichtung durch Sonnenlicht mehr oder minder erhebliche Zers. auf, die in qualitativer und quantitativer Beziehung den in obigen Arbeiten von NEUBERG studierten Rkk. durchaus entsprechen. (Biochem. Ztschr. 44. 495—501. 20/9. Berlin. Chem. Abt. Tierphysiol. Inst. Landwirtsch. Hochschule.) RIESSER.

Neue Arzneimittel und pharmazeutische Spezialitäten. *Chineonal* ist diäthylbarbitursäures Chinin, mit 63,78% Chinin- u. 36,22% Veronalgehalt, weiße, bitter schmeckende Nadeln, F. 132°, l. in 500 Tln. W., 8 Tln. A. und 12 Tln. Chlf.; die wss. Lsg. reagiert gegen Lackmus sehr schwach alkal. Soll gegen fieberhafte Infektionskrankheiten, septischen Gelenkrheumatismus etc. Anwendung finden. — *Zebromal* ist der durch Bromieren von Zimtsäureester erhaltliche Phenylbrompropionsäureäthylester, $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot COOC_2H_5$, weißes, aus monoklinen Tafeln bestehendes Krystallpulver von schwach aromatischem Geruch u. einem Geschmack nach Zimtester, F. 74—75°, unl. in W., sl. in Ä. u. Chlf., schwerer in A., enthält 47,5% Brom. — *Antiberiberin*, ein Mittel gegen die Beriberikrankheit, wird aus dem alkoh. Extrakt der Reiskleie gewonnen. Die Originalsbg. sieht schwarz aus, ist l. in W. u. absol. A. u. reagiert sauer. — *Molyform*, ein neues Antisepticum, ist eine Molybdänverb., ein weißes Pulver von adstringierendem Geschmack, l. in W. zu 10%. — *Neu-Vasenol* ist ein unparfümierter, rein weißer Vasenol-Toilette-Creme. — *Hediosit* ist α -Glucoseptonsäurelacton, ein für den Diabetiker unschädlicher Süßstoff. Glänzende, trimetrische Krystalle, die bei 145—148° erweichen, ll. in W., swl. in A., unl. in Ä. Ganz ähnliche Eigenschaften besitzt das β -Glucoseptonsäurelacton vom F. 151°. — *Aleudrin*, ein neues Sedativum u. Einschläferungsmittel, ist der Carbaminsäureester des α, α -Dichlorisopropylalkohols, weißes, geruchloses Krystallpulver, swl. in W., ll. in den organischen Lösungsmitteln. — *Azodolen* ist ein Gemisch aus gleichen Tln. Pellidol (s. u.) u. Jodolen, einer Verb. von Jodol mit Eiweiß. Blaßgelbes, nicht färbendes Pulver. — *Glycaside* ist eine im wesentlichen aus stearinsäuren Alkalien und Glycerin bestehende Gleitmasse zum Schlüpfrigmachen der Finger und Instrumente. — *Kresatin* ist m-Kresolacetat, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot COCH_3$, farblose, ölige Fl. von eigentümlichem Geruch, fast unl. in W., ll. in den organischen Lösungsmitteln, l. in Paraffin und fetten Ölen. Wird als Mittel gegen Erkrankungen der Nase und des Rachens empfohlen. — *Liquor Hydrastis Bayer* enthält als wesentlichen Bestandteil synthetisches Hydrastinin. — *Pellidol* ist das Diacetylderivat des Aminoazotoluols, blaßrotgelbes, nicht färbendes Pulver, ll. in den organischen Lösungsmitteln und Fetten. Soll als epithelisierendes Mittel Anwendung finden. — *Systogen*, ein synthetisches Secale-Ersatzmittel, ist p-Oxyphenyläthylamin, eine starke, bei 160° schm. Base, deren Chlorhydrat glänzende, schwach bitter schmeckende Krystalle bildet. — *Trivalin* soll ein entgifteter Ersatz der Morphiumsalze sein und Morphin, Kaffein und Cocain chemisch an Valeriansäure gebunden enthalten.

Aspirin löslich ist das in W. ll. Ca-Salz, welches wasserfrei 90% Aspirin und 10% Ca enthält. — *Fagol* ist ein Kreosotderivat u. wird durch Kondensation von Kreosot mit Formalin als weißes, geruchloses, krystallinisches, in W. unl. Pulver erhalten. — *Amphotropin*, ein neues, internes Harnantisepticum, ist campfersäures Hexamethylentetramin, $C_6H_{14}(COOH)_2[(CH_2)_6N_4]$, weißes Krystallpulver, l. in 10 Tln. W. mit saurer Rk., leichter l. in h. W., A. u. Chlf., swl. in Ä. u. Bzl. — *Isapogen* ist ein für den äußerlichen Gebrauch bestimmtes Jodpräparat, klare, sirupöse Fl. von schwachem Jodgeruch, leicht emulgierbar mit W., enthält 6% Jod und 6% Campher. — *Siccus Kindermehl* besteht aus 5,43% Fett, 11,62% Eiweiß, 18,26% Dextrin, 18,21% Maltose und Rohrzucker, 39,37% Stärke, 0,32% Cellulose, 1,29% Mineralstoffe, 5,50% W. — *Ecrassol* ist ein neues Styraxpräparat mit 40% Styrax, eine braune, klare, dicke Fl., die mit W. emulgierbar u. abwaschbar ist. — *Mycardol* ist eine Kombination von 0,15 g Kaffein citr. und 0,85 g Ergotin. — *Narcophin* ist das mekonsaure Salz des Morphins und Narcotins, $C_7H_4O_2 \cdot C_{17}H_{19}O_2N \cdot C_{22}H_{33}O_2N \cdot 4H_2O$, mit 31,2% Morphin Gehalt, weißes, krystallinisches, in k. W. langsam, in h. W. ll. Pulver. — *Gonargin* ist eine aus verschiedenen, zur aktiven Immunisierung besonders geeigneten, jungen Gonokokkenkulturen hergestellte Vaccine. — *Leukogen*

ist eine aus einer Emulsion abgetöteter Staphylokokken bestehende Vaccine. — *Tannaphthol*, ein neues Darmdesinfiziens und Darmadstringens, ist ein Kondensationsprod. aus Tanninalbuminat u. Benzonaphthol; es ist geruch- u. geschmacklos. (Pharmaz. Ztg. 57. 413. 22/5.; 434. 29/5.; 474. 12/6.; 522—23. 29/6.; 536. 3/7.; 556. 10/7.; 576. 17/7.; 597—98. 24/7.; 606. 27/7.) DÜSTERBEHN.

Mineralogische und geologische Chemie.

J. Beckenkamp, *Der tetrakis-hexagonale oder oktaedrische Typus der Krystalle.*

Während die neueren Theorien über die Krystallstruktur fast ausschließlich die Auffindung der geometrisch möglichen Punktanordnungen zum Ziele hatten, ist Vf seit Jahren bestrebt, physikalisch mögliche aufzufinden. Er ist überzeugt, daß die Abstände der molekularen Netzebenen der Krystalle nur durch Wellenbewegung des Äthers geregelt werden können, und daß die Resonanz (d. h. das Zusammentreffen [Attraktion] der Knotenpunkte und die gegenseitige Überlagerung von Wellen, deren Längen in einem einfachen Verhältnisse stehen) dasjenige Prinzip ist, welches nicht nur die B. der einfachen Krystalle regelt, sondern auch die Zwillingsbildung, ferner die Neigung der Krystalle zu höherer Symmetrie, sowie die Vereinigung der Atome zum chemischen Molekül zur Folge hat.

Vf. bespricht in der vorliegenden Arbeit zunächst den tetrakis-hexagonalen oder oktaedrischen Typus der Krystalle, geht dabei im geometrischen Teil aus von den Krystallformen des Kieselsäureanhydrids, SiO_2 , und den Beziehungen der Achsenverhältnisse der 3 Kieselsäurevarietäten zu den Hauptdimensionen des Oktaeders, u. kommt zu dem Schluß, daß auch für den Quarz eine die oktaedrischen Dimensionen berücksichtigende Struktur anzunehmen sei. Er untersucht sodann die homogenen Strukturarten des tetrakis-hexagonalen Typus mit hexagonaler u. regulärer Symmetrie und diejenigen mit tetragonaler Symmetrie. Andere homogene Strukturarten des tetrakis-hexagonalen Typus als die reguläre, die hexagonale und die beiden tetragonalen sind geometrisch unmöglich. Diese vier homogenen Anordnungen können Ergänzungszwillinge bilden, bei welchen die bevorzugten Achsen bzw. Ebenen zwischen den an sich gleichwertigen Richtungen so häufig wechseln, daß im ganzen keine dieser Richtungen mehr vor den anderen mit ihr an sich gleichwertigen Richtungen einen Vorzug besitzt. Dann werden die Achsenverhältnisse $a : c$ der homogenen Strukturarten, die Atomgewichtsverhältnisse, die D. der krystallinischen Formen von SiO_2 , erörtert und daraus gefolgert, daß, falls die Krystalle nicht alle annähernd reguläre Dimensionen haben, dann aber ihre Dimensionen zu regulären annähernd in einem einfachen Verhältnis stehen, u. daß beim Quarz die Abweichung von regulären Dimensionen eine sekundäre Erscheinung ist.

— Die Unters. der Dioxyde der 4. Gruppe des Systems der Elemente führt zu dem Resultat, daß zuweilen die halbe Summe der Atomgewichte zweier Atome wie das Atomgewicht eines einzigen Elementes behandelt werden muß. Der Grad der Haloedrie wächst mit der Annäherung der Atomgewichtsverhältnisse an die Bedingungen der Resonanz. Den Schluß bildet die Erörterung der Symmetrie der Systeme des tetrakis-hexagonalen Typus.

In einem physikalischen Teil wird eine Reihe wichtiger physikalischer Erscheinungen besprochen, zu deren Verständnis die tetrakis-hexagonale Gruppe den Schlüssel liefert, wie die Piezo- u. Pyroelektrizität, Magnetismus, doppelte Brechung, Wärmeinhalt der Krystalle und Elastizität. Vf. kommt zu den Schlüssen, daß Haloedrie und elektrische Ladung der Moleküle in einem gegenseitigen Kausalitätsverhältnisse stehen, beide Erscheinungen sind die Folge mangelnder Resonanz der

Atomgewichtsverhältnisse. (Ann. der Physik [4] 39. 346—76. 19/10. [24/6.] Würzburg.)
ERTZOLD.

J. Joly, *Die Radioaktivität der Oberflächenmaterialien der Erde.* (Vgl. Philos. Magazine [6] 23. 201; C. 1912. I. 1141.) Da die Methode der Best. des Radiumgehaltes von Gesteinen durch Schmelzen im elektrischen Ofen verlässlicher ist als die „Lösungsmethode“, so erscheint dem Vf. eine Revision der bisher nach der zweiten Methode erhaltenen Resultate geboten. Die im folgenden mitgeteilten Ergebnisse der neuen Unterss. bedeuten die pro Gramm des Gesteins gefundenen Radiummengen in Billionstel g, sind also mit 10^{-12} zu multiplizieren; die Zahlen in Klammern hinter den Namen des Gesteins geben die Anzahl der untersuchten Gesteinsproben an. *Granit* (63) 2,7, *Syenit* (12) 2,4, *Diorit* (8) 1,6, *Trachyt* (18) 3,0, *Gabbro* und *Norit* (5) 1,3, *Diabas* und *Dolerit* (8) 1,0, *Basalt* und *Melaphyr* (14) 2,0, *Basalt* (Hebriden) (11) 0,5. Als Mittelwerte ergaben sich für saure Gesteine (86) 3,01, für „mittlere“ Gesteine (Syenit, Diorit etc.) (48) 2,57, für basische Gesteine (31) 1,28. *Vesuvlava* ergab den Wert 12,6, verschiedene Gneise den Wert 2,1. Nimmt man als Kieselsäuregehalt der oben erwähnten Gesteinstypen (saure, mittlere, basische) die Zahlen 74, 60 und 48% an, so ergibt sich ziemlich gute Proportionalität zwischen Ra-Geh. u. SiO_2 . Eine ähnliche Proportionalität scheint auch zwischen *Thoriumgeh.* und SiO_2 zu bestehen. *Sedimentärgesteine* besitzen im Durchschnitt einen Ra-Gehalt von 1,5, unterscheiden sich in dieser Hinsicht also wesentlich von den Urgesteinen (Mittelwert 2,5). — Die in ozeanischen Ablagerungen gefundene Ra-Menge stimmt ziemlich überein mit dem Wert, den man für die subozeanischen Sedimente theoretisch (aus dem Na-Gehalt des Meeres bzw. aus der Gesamtmenge des dem Meere zugeführten Primärgesteins) berechnen kann. (Philos. Magazine [6] 24. 694—705. Okt. [Sept.] Dublin, Trinity Coll. Iveagh Geol. Lab.)
BUGGE.

Louis B. Smyth, *Über die Versorgung der Atmosphäre mit Radiumemanation durch den Boden.* Der Vf. bestimmte den Radiumemanationsgeh. der aus 50 cm Tiefe angesaugten *Bodenluft* (in Dublin); im Durchschnitt fand er einen Geh. von 163×10^{-12} Curie pro Liter. Von einem qm Bodenoberfläche konnten im Mittel 2673×10^{-12} Curie Emanation pro Stunde durch Absaugen erhalten werden. Exakte Beziehungen zwischen den vom Boden abgegebenen Mengen Radiumemanation und dem Luftdruck konnten nicht ermittelt werden. Starker Wind erhöht häufig den Betrag der aus dem Boden entweichenden Emanation und vermindert den Emanationsgeh. der Bodenluft. Regen verursacht meist eine Anhäufung der Emanation unter der Bodenoberfläche. (Philos. Magazine [6] 24. 632—37. Oktober. [1/7.] Dublin. Trinity Coll. Geolog. Lab.)
BUGGE.

Analytische Chemie.

Primot, *Beitrag zum Nachweis der salpetrigen Säure im Wasser.* Zum Nachweis von HNO_2 in W. versetzt man 10 ccm des letzteren mit 4—5 Tropfen einer 1—1,5%ig. Lsg. von Benzidin, o-Tolidin oder Dianisidin in 30—40%ig. A., schüttelt um, säuert mit 5—6 Tropfen Eg. an, schüttelt wieder um und wartet die auftretende Färbung ab. Bei einem HNO_2 -Gehalt von 1 mg pro Liter tritt fast sofort eine gelbliche Färbung auf, die sich beim Benzidin mit der Zeit verstärkt, beim o-Tolidin in Orange gelb, beim Dianisidin in Orangerot übergeht. Nach 30 Minuten ist das Maximum der Färbung erreicht. Benzidin ist weniger empfindlich gegen HNO_2 , als Dianisidin und etwas weniger empfindlich als o-Tolidin. Die

Empfindlichkeitsgrenze liegt unterhalb 0,01 mg HNO₃ pro Liter; die Benutzung eines blinden Vers. ist zu empfehlen. Bei Verwendung von Benzidin als Reagens ist etwa vorhandenes Sulfat vorher durch BaCl₂ zu entfernen. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 19. 546—47. Sept.) DÜSTERBEHN.

Paul Th. Müller, *Über eine neue, rasch arbeitende Methode der bakteriologischen Wasseruntersuchung und ihre Anwendung auf die Prüfung von Brunnen und Filterwerken.* 100 ccm des zu unters. W. werden in einem Meßzylinder mit 5 ccm Formalin und 5 Tropfen Eisenoxychloridlsg. versetzt, gut durchgemischt u. $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stde. sedimentieren gelassen. Nach dem Abgießen der Fl. wird der Nd. mit 5 Tropfen konz. alkoh. Gentianaviolettlsg. versetzt, in ein für diesen Zweck besonders geformtes Zentrifugenrohr gebracht und nach etwa $\frac{1}{2}$ —1 Min. dauerndem Aufenthalt im sd. Wasserbade kurze Zeit zentrifugiert. Der Nd. wird zum Teil (0,02 ccm) mittels der bei serologischen Arbeiten viel benutzten engen, in $\frac{1}{100}$ ccm geteilten Pipetten auf einen Objektträger ausfließen gelassen. Vf. verwendet dazu Objektträger, welche mit Flußsäure derart matt geätzt sind, daß ein Quadrat von genau 1 cm Seitenlänge frei ausgespart bleibt; in die Mitte dieses Quadrats wird der Nd. gebracht und gleichmäßig mit einer kleinen Platinöse ausgestrichen. Das Präparat wird über der Flamme getrocknet und fixiert und dann ohne Deckglas, nach Aufbringen eines Tropfens Zerdernöl direkt mit der Immersionslinse betrachtet und gezählt; die hierbei einzuhaltenden Vorsichtsmaßregeln und Bedingungen sind vom Vf. genau geschildert. Die Prüfung dieses Verf. ergab, daß bei 9 Einzelvers. bei Wässern mit 740000—9500 Keimen pro ccm durchschnittlich 99% der Keime bei der ersten Fällung mit Eisenoxydchlorid ausgefällt wurden. Stark bakterienhaltiges W. muß vor der Fällung entsprechend verdünnt werden. Bei Prüfung von Brunnenwässern fielen die mit der Fällungsmethode erzielten Keimzahlen durchweg höher aus, als die auf den Platten gezählten Kolonien. Wenn die mkr. Zählung ein keimarmes W. ergeben hatte, ergab auch das Kulturverf. u. die Plattenzählung das gleiche Resultat. Dagegen war bei Wässern, die auf den Gelatineplatten nur wenige Keime angehen ließen, bei mkr. Zählung manchmal ein niedriger, manchmal aber auch ein recht hoher Keimgehalt zu beobachten. Das bei der Prüfung mit der Plattenmethode fast steril erscheinende Grundwasser erwies sich auch bei mkr. Zählung keimärmer, als fast alle Brunnenwässer, u. sein Keimgehalt war ebenfalls für die letztere Art der Zählung an der unteren Grenze der Nachweisbarkeit gelegen, genau wie dies für die übliche Plattenmethode, die mit 1 ccm W. arbeitet, der Fall ist.

Vf. beschreibt die Anwendung des mkr. Keimzählverf. für die Kontrolle von Sandfiltern und führt Belege für die Brauchbarkeit desselben an. (Arch. Hyg. 75. 189—223. Graz. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

D. Spence und J. Young, *Vergleich einiger Methoden zur Bestimmung des Schwefels in vulkanisiertem Kautschuk mit besonderer Berücksichtigung der elektrolytischen Oxydation.* Es wurden die originalen u. abgeänderten Verf. von CARIUS u. HENRIQUES mit der elektrolytischen von GASPARI (Gazz. chim. ital. [II] 37. 426; C. 1908. I. 553), bezw. HINRICHSSEN (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 8. 248; C. 1911. I. 1900) verglichen. Die Schmelzverf. von HENRIQUES etc. haben vor dem CARIUSSCHEN keinen oder nur einen geringen Vorteil. Dagegen erwies sich das Verf. der elektrolytischen Oxydation als die einfachste, bequemste und überaus genaue Bestimmungsart und auf Kautschuk von jeglichem Vulkanisationsgrad anwendbar. Gewinnen wird dieses Verf. noch, wenn es mit dem Prozeß der volumetrischen Schwefelsäurebest. mit Bariumchromat oder Benzidin verbunden werden kann. — Zur Best. (6 Proben gleichzeitig) verfahren die Vf. folgender-

maßen: Etwa 0,5 g der Proben werden in ein Jenaer Becherglas von 200 cem Inhalt gebracht, mit konz. HNO_3 (D. 1,4) bedeckt; es wird auf dem Wasserbad gelinde erwärmt, bis die Rk. beginnt, dann das Becherglas vom Wasserbad genommen, eventuell mit W. gekühlt. Ist die Lsg. vollendet (nach 2—3 Min.), so spült man das bedeckende Uhrglas mit 30 cem rauchender HNO_3 (D. 1,5) ab und schickt zwischen Platinelektroden einen Strom von 3 Amp. und 6—8 Volt durch die Lsg. Bei weichem Gummi von hohem Kautschukgehalt dauert die Analyse 2—3 Std., bei Hartgummi mit niedrigem Kautschukgehalt $\frac{3}{4}$ —1 Stde. Die Elektroden werden mit W. gewaschen, dann wird 1 g reines Na_2CO_3 zugefügt, die Lsg. auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft, der Rückstand wird mit konz. HCl angefeuchtet, nochmals zur Trockene eingedampft, soll dann salpetersäure- und nitratfrei sein, wird in W. gel., eventuell filtriert und die Lsg. wie üblich mit BaCl_2 behandelt. (Journ. Industr. Engin. Chem. 4. 413—17. Juni. [3/2.]) BLOCH.

Hans Kreis, *Über den Nachweis und die Bestimmung der Ameisensäure in Sirupen*. Erneute Verss. haben die Feststellung bestätigt, daß *Himbeersaft* von Natur aus keine praktisch in Betracht kommenden Mengen von *Ameisensäure* enthält, u. daß man bei der Unters. von Sirupen vor Täuschungen in dieser Hinsicht nur dann ganz sicher ist, wenn man ohne Säurezusatz mit Dampf destilliert, am besten im Wasserbade (vgl. S. 1312). (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 3. 266—67. Basel-Stadt. Lab. d. Kantonser Chemikers.) RÜHLE.

Eugen Rosenthal, *Versuche, Antigen- und Antikörperbeeinflussungen sichtbar zu machen. Differenzierung von Eiweißarten (Nieren, Leber, Krebsweiß)*. Mit Hilfe der *Epiphaninrk.* kann man beim Meerschweinchen spezifische Antikörper des Niereneiweißes bei Immunisierung mit der Niere eines anderen Tieres nachweisen. Dieser Nachweis gelingt auch dann, wenn der Organismus durch Zerfall und Resorption des eigenen Nierenparenchyms zur Antikörperbildung veranlaßt wird. Die im Sinne dieser Resultate ausgeführten Verss. lieferten jedoch ein negatives Ergebnis, als sie mit Meerschweinchenleber angestellt wurden. Danach sollte also die Leber keine Antigennatur besitzen, oder das Verf. ist zum Nachweis von Leberantikörper aus unbekanntem Gründen nicht geeignet. Gegen Tumoreiweiß gerichtete spezifische Antikörper sind bei Meerschweinchen nach hervorgegangener Immunisierung mit menschlichem oder Mäusetumorenmaterial nachweisbar. — Ebenso sind im Serum von Krebsmäusen gegen Mäusetumoreiweiß gerichtete Antikörper vorhanden, welche anscheinend in geringerem Maße auch gegen Menschentumorantigen reagieren. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 15. 37—48. 10/9. [16/6.] Hyg.-bakter. Inst. d. Univ. Erlangen u. Chem.-biolog. Lab. d. Rochusspit. Budapest.) PROSKAUER.

Richard Willstätter und **Antonio Madinaveitia**, *Bestimmung des Glycerin-gehaltes der Fette*. Die bekannten Bestimmungsmethoden für Glycerin in den Fetten sind nicht befriedigend (vgl. SCHULZE, Chem.-Ztg. 29. 976; C. 1905. II. 1125). Am genauesten ist noch die Jodidmethode von ZEISEL u. FANTO, wobei das Fett mit alkoh. Kali verseift, dann das Glycerin durch Erhitzen mit konz. HJ als Isopropyljodid verflüchtigt und als AgJ bestimmt wird. Nachteile der Methode sind, daß große Mengen Fett und HJ erforderlich sind; ferner macht die Abspaltung des Glycerins durch alkoh. KOH die Methode umständlich, und die Resultate pflegen infolge der Anwendung von A. etwas zu hoch auszufallen. Die Verss. von ZEISEL u. FANTO, zur Vermeidung dieser Nachteile in einer einzigen Operation die Fette zu verseifen und das Glycerin in Isopropyljodid überzuführen, mißlingen, indem die Verseifung nicht vollständig wurde. Dennoch gelingt es, durch

vorsichtiges Erhitzen mit HJ der D. 1,8 das Glycerin direkt aus den Fetten quantitativ als Isopropyljodid zu verflüchtigen und dadurch alle Nachteile der Methode von ZEISEL u. FANTO zu beseitigen; die dabei zu beachtenden Vorsichtsmaßregeln sind vor allem mäßiges Erhitzen und genügende Dauer desselben. Man erwärmt ca. 0,2 g des Glycerids im Zersetzungskolben des ZEISEL-FANTOSchen App. mit 10 ccm HJ (D. 1,8) auf 100—115° (Badtemp.), bis die durch starke Jodausscheidung u. Fällung der vorgelegten Silberlag. wahrzunehmende Rk. eintritt, hält die Temp. konstant (20—40 Min.), bis die Silberlag. sich wieder geklärt hat, und die Zers. so gut wie beendet ist, steigert dann erst die Badtemp. auf 130—140° und erhitzt noch mindestens 1 Stde. Letzteres war nicht wichtig beim Triolein, aber notwendig beim Tristearin.

Zur Kenntnis der Acetylzahl. Als ein Maß für den Gehalt eines Fettes an Oxyfettsäuren und Fettalkoholen haben BENEDIKT u. ULZER die Acetylzahl der Fette eingeführt und diese durch Acetylieren der beim Verseifen erhaltenen, in W. unl. Fettsäuren bestimmt; statt dessen schlug LEWKOWITSCH (Journ. Soc. Chem. Ind. 16. 503; C. 97. II. 395) vor, die Acetylzahl der Fette selbst direkt zu bestimmen durch Kochen der Fette mit Essigsäureanhydrid und Ermittlung der aufgenommenen Menge Essigsäure. Die Best. der Acetylzahl nach LEWKOWITSCH ist indes nicht anwendbar, da auch die Glyceride der gewöhnlichen Fettsäuren unter den Bedingungen der Methode Essigsäure aufnehmen, welche hochmolekulare Fettsäure verdrängt; die Fette werden acetolysiert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2825—28. 28/9. [14/8.] Zürich. Chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) HÖHN.

Besson, *Die Bestimmung des Harzgehaltes in Seifen.* (Vortrag auf der 25. Jahresversammlung des Vereins Schweizerischer analytischer Chemiker am 30. u. 31/5. u. 1/6. 1912 in Zürich.) In Fortsetzung früherer Unters. (Der Seifenfabrikant 1911. Nr. 9; Collegium 1911. 172; C. 1911. I. 1890) hat Vf. folgendes Verf. hierfür ausgearbeitet. 2—2,5 g der Fettsäuren werden in einem Erlenmeyerkolben von etwa 250 ccm Inhalt in 20 ccm absol. A. gel. u. wie üblich durch Einleiten von HCl verestert, nach $\frac{1}{4}$ — $1\frac{1}{2}$ -stdig. Stehen wird der Inhalt mit etwa 150 ccm W. versetzt u. so lange gekocht, bis sich die Ester der Fettsäuren und die Harzsäuren klar abgeschieden haben. Dann wird im Scheidetrichter mit Ä. unter Zusatz von Methylorange ausgeschüttelt, nach mindestens 6stdigem. Stehen die salzsaure Lsg. abgelassen, 100 ccm W. und Methylorange zugesetzt und die wss. Lsg. im Scheidetrichter mit wss. Lauge titriert. Nach dem Ablassen (quantitativ!) der neutralen wss. Schicht, wird die, die Ester und Harzsäuren enthaltende äth. Lsg. filtriert, um die flockigen Ausscheidungen zu entfernen, u. mit alkoh. Lauge titriert (Phenolphthalein). Die größtenteils im Scheidetrichter verbleibenden flockigen Ausscheidungen können in A. gel. und auch titriert werden. Sollen die Harzsäuren auch noch quantitativ bestimmt werden, so gibt man die äth. Lsg. in den Scheidetrichter zurück und schüttelt sie dreimal mit verd. Alkali (5 g KOH, 50 ccm A., 500 ccm W.) u. einmal mit W. aus. Die sämtliche Harzsäuren enthaltende wss. Lsg. wird nach dem Ansäuern in bekannter Weise mit Ä. ausgeschüttelt u. nach dem Verdunsten des Ä. die Harzsäuren gewonnen. Zwecks Abscheidung der freien Fettsäuren aus den Estern werden diese nach Verdunsten des Ä. verseift und die SS. in bekannter Weise isoliert. Wegen aller Einzelheiten, insbesondere die Erörterung der Grundlagen vorstehenden Verf. und der anderen hier in Betracht kommenden Verff. sei auf das Original verwiesen. Erwähnt sei noch, daß die STORCHsche Rk. auf Kolophonium nach JENSEN (Pharmaceutical Journ. [4.] 32. 839; C. 1911. II. 797) auch vom Leinöl gegeben wird. (Mitt. Lebensunters. u. Hyg. 3. 270—81. [1/6.].)

Th. v. Fellenberg, *Untersuchungen von Bleiniederschlägen in Wein; Pentose- und Methylpentosebestimmungen in Trauben und Wein.* (Vgl. S. 553.) Es wurde beobachtet, daß Naturwein eine größere Menge wohl durch Bleiessig, nicht aber durch Bleizucker fällbarer Stoffe enthält, während diese in Kunstwein nur in sehr geringer Menge vorkommen. Besser als der Bleiessig, der im Überschusse wieder lösend auf die ausgefällten Stoffe wirkt, ist für vorliegende Zwecke das basische Bleinitrat geeignet. Es wird bereitet, indem 400 ccm Bleiessig mit 50 g, in wenig W. gel. $\text{NH}_4 \cdot \text{NO}_3$ gefällt werden; der bald krystallinisch werdende Nd. wird mit k. W. gewaschen, in 3 Litern W. unter Erwärmen gel. u. filtriert; der Überschuß an Salz scheidet sich beim Stehen über Nacht aus; die Mutterlauge dient als Reagens. Die Bestst. werden wie folgt ausgeführt: 30—40 ccm Wein werden mit etwa 0,5 g Tierkohle 5 Minuten am Rückflußkühler (ein hierzu geeigneter App. ist im Original beschrieben; als „Kühler für kurze Erhitzungsdauer nach Dr. Th. v. Fellenberg“ zu beziehen von C. Desaga, Heidelberg u. Bern) erhitzt, dann vorsichtig mit gefällttem CaCO_3 (0,3—0,5 g) neutralisiert, 1 Minute erhitzt, abgekühlt u. filtriert. Durch Vorvers. wird nun die zur Fällung notwendige Menge des Bleizuckers (Normallsg., 190 g Bleiacetat in 1 Liter) bestimmt, indem je 2,5 ccm des Filtrates mit W. auf das doppelte Volumen verd. und mit steigenden Mengen der Bleizuckerlsg. (anfangend mit 0,15 ccm) versetzt werden. In den Filtraten hiervon wird geprüft, welches der Filtrate mit 1 Tropfen der Bleizuckerlsg. gerade keinen Nd. mehr gibt. Dann werden 12,5 ccm des Filtrates mit der fünffachen Menge des nach dem Vorvers. nötigen Bleiacetats versetzt und mit W. auf 25 ccm ergänzt. Vom Nd. wird abfiltriert. 10 ccm des Filtrats (= 5 ccm Wein) werden in einem Reagensglase von 40 ccm Inhalt mit 20 ccm der Lsg. des basischen Pb-Nitrats versetzt, 5 Minuten auf 70—75° erwärmt und 3—5 Minuten zentrifugiert. Nach dem Abgießen der klaren Fl. wird der Nd. mit 7 ccm absol. A. verrieben, 7 ccm wasserfreier Ä. hinzugefügt und wieder zentrifugiert. Nach dem Abgießen der Fl. wird der Nd. mit wenig Ä. quantitativ in ein „Zentrifugierröhrchen nach Dr. Th. v. Fellenberg“ übergeführt (vgl. Original), 3 Minuten bei 1200 Umdrehungen zentrifugiert u. das Volumen abgelesen. Bei 24 Naturweinen schwankten die Werte von 0,210—0,518 ccm; zur Fällung waren 0,75—2,5 ccm n. Bleizuckerlsg. verwendet worden. Tresterweine zeigen für die Bleindd. nur wenig niedrigere Werte, stark gestreckte Weine aber sehr geringe. Die näheren Unters. dieser mit basischem Bleinitrat erhaltenen Ndd., wegen deren Einzelheiten auf das Original verwiesen werden muß, ergaben, daß sie *Bernsteinsäure*, gelegentlich etwas SO_2 , ferner *Inosit*, *Pektin*, *Pentosan*, *Methylpentosan*, u. bei Rotwein eine Spur eines roten Farbstoffs enthalten. Das Pektin bzgl. Parapektin der Trauben enthält, wie Vf. nachweist, Methylpentose neben Pentose; indes sind die Mengen davon, die dem Pektin entstammen, nur gering im Verhältnis zum Gesamtgehalte an Pentose u. Methylpentose. Die Verss. haben weiter ergeben, daß die Trauben Pentosen u. Methylpentosen sowohl in freier, durch basisches Bleinitrat nicht fällbarer Form, als auch in dadurch fällbarer Form, wahrscheinlich als Pentosan u. Methylpentosan, enthalten. Der Traubensaft enthält vorwiegend Methylpentose, die Trester mehr Pentose. Trockenbeerweine des Handels enthalten sehr wenig Pentose u. Methylpentose, Tresterweine enthalten beide Zuckerarten in einem andern Verhältnisse als Naturweine. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 3. 213—27. Lab. des schweiz. Gesundheitsamtes [Vorstand: Schaffer].) RÜHLE.

Th. v. Fellenberg, *Über eine Farbenreaktion des Weines.* Eine der Rk. des Phloroglucins mit Vanillin und HCl ähnliche Rk. fand Schaffer auch bei Wein; nach Unters. des Vfs. ist daran neben Gerbstoff noch ein Bestandteil des Weines beteiligt, der weder saure, noch basische Eigenschaft besitzt und wahrscheinlich

ein ungesättigter A. ist. Dieser Körper gibt mit Vanillin und HCl eine starke, blaustichig rote Färbung vom Farbwerte des Säurefuchsin; er wird für die Rk. genügend rein isoliert, indem der Wein mit NaOH deutlich alkal. gemacht u. mit Ä. ausgeschüttelt wird (auf 10 ccm Wein 20 ccm Ä.). Der Rückstand des äth. Auszuges wird mit 2,5 ccm konz. HCl und wenig Vanillin versetzt u. kurz darauf mit 2,5 ccm 20%ig HCl verd. Nach 10 Min. wird die in ein Reagensglas gegebene Lsg. gegen eine Säurefuchsinlg. bekannten Gehaltes eingestellt (das Säurefuchsin ist bei 100° zu trocknen); die Menge des die Rk. bedingenden Körpers wird ausgedrückt in mg Säurefuchsin auf 1 Liter. Bei 7 Berner Weinen schwanken die erhaltenen Zahlen zwischen 3,3 u. 11,8; 4 Thurgauer Weinen 5,0 u. 11,1; 16 Walliser Weinen 0 und 41,7. Die Rk. ist für die Beurteilung von Wein von wenig Wert, weist aber auf einen offenbar neuen Weinbestandteil hin. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 3. 228—31. Lab. des schweiz. Gesundheitsamtes [Vorstand: SCHAFFER].) RÜHLE.

Th. v. Fellenberg, *Die Bestimmung der höheren Alkohole im Wein*. Vf. hat die Rk., die höhere Alkohole mit Salicylaldehyd und konz. H_2SO_4 geben (vgl. Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 1. 311; C. 1911. I. 1254) auf Wein angewandt, indes läßt sich aus dem Gehalte eines Weines an höheren Alkoholen kein Schluß auf seine Echtheit ziehen, wohl aber geben die erhaltenen Werte Anhaltspunkte über die Mengen höherer Alkohole, die in echtem Kognak zu erwarten sind. Die Best. geschieht derart, daß von 100 ccm Wein 50—60 ccm abdestilliert werden. Das Destillat wird in einem Kolben von 400 ccm mit 0,5 ccm H_2SO_4 (1:1) versetzt, nach 5 Min. mit Lauge deutlich übersättigt, mit 20 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $AgNO_3$ -Lsg. versetzt (vgl. l. c.) u. 30 Min. am Rückflußkühler erhitzt. Dann werden etwa $\frac{2}{3}$ abdestilliert u. das Destillat auf 100 ccm gebracht. 5 ccm dieses Destillats werden im 100 ccm-Kölbchen mit 1 ccm 1%ig. Salicylaldehydsg. u. 4 ccm W. versetzt; ein mit 5 ccm einer Typlsg. (sie enthielt auf 1000 ccm absol. A. 3 ccm höhere Alkohole [nach Röse] und war auf etwa denselben Alkoholgehalt wie die zu untersuchende Lsg. eingestellt) beschicktes Kölbchen wurde ebenso behandelt. Zu beiden Kölbchen wurden 20 ccm konz. H_2SO_4 gegeben, umgeschwenkt, nach $\frac{3}{4}$ Stdn. mit 50 ccm H_2SO_4 (1:1) verd. und im Colorimeter verglichen. Bei 35 Berner Weinen betrug der Gehalt an höheren Alkoholen, bezogen auf A., im Durchschnitt $2,99\%$, bei 9 Walliser Weinen $3,32\%$. Danach erscheint die im „Schweizerischen Lebensmittelbuche“ für Kognak aufgestellte Grenzzahl dafür von 1% sehr niedrig. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 3. 231—35. Lab. d. schweiz. Gesundheitsamtes [Vorstand: SCHAFFER].) RÜHLE.

W. I. Baragiola und Ch. Godet, *Die Wertung der Milchsäure bei der Weinbeurteilung*. (Vgl. S. 139. 154 u. 542.) Die Arbeit bezweckt, praktische Winke zu geben, in welcher Weise man den analytisch ermittelten Gehalt an Milchsäure zu berücksichtigen hat. Die Erörterungen, die sich auf gesunde u. kranke schweizerische und fremde Weine erstrecken, können im einzelnen nicht wiedergegeben werden. Die Ergebnisse sind: Bei auffallend geringem Gehalte an nichtflüchtiger S. ist die Milchsäure zu bestimmen. Im allgemeinen ist bereits ein Gehalt von über 2% Milchsäure, mitunter sogar schon ein geringerer Gehalt daran zu berücksichtigen. Bei gesunden Weinen ist die Milchsäure in der Hauptsache als durch Abbau der Äpfelsäure entstanden zu betrachten. Beim Vergleiche verschiedener Weine empfiehlt sich, die gesamte Milchsäure in freie Weinsäure umzurechnen u. zur gesamten, bzgl. nichtflüchtigen S. hinzuzuzählen. Die so erhaltenen Zahlen geben annähernd den Säuregehalt vor dem biologischen Abbau. Da beim Säureabbau der ursprüngliche Extrakt um das Gewicht des gebildeten CO_2 abnimmt, so ist der Extrakt milchsäurereicher Weine milder zu beurteilen. Dagegen ist mit

zunehmendem Gehalte an Milchsäure der Extraktrest strenger zu beurteilen, weil bei dessen Berechnung die Milchsäure als Weinsäure, also mit einem zu geringen Werte in Rechnung gesetzt wird. Da die Milchsäure schwächer dissoziiert ist als die Äpfelsäure, so ist ein geringer Säuregrad milchsäurereicher Weine bei der Kostprobe weniger streng zu beurteilen. Bei stark milchsäurehaltigen Weinen empfiehlt sich eine Unters. u. Mk., besonders auf *Micrococcus malolacticus*, *Bacterium gracile* und auf einen noch nicht näher benannten *Micrococcus* in Tetraden. Bei kranken Weinen ist zur Wertung der Milchsäure eine ganz eingehende chemische und bakteriologische Unters. erforderlich. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 3. 235—66. Wädenswil. Chem. Abt. der schweiz. Vers.-Anst. f. Obst-, Wein- u. Gartenbau.)

RÜHLE.

Edmund Stiasny und C. D. Wilkinson, *Über die Bestimmung freier Schwefelsäure im Leder*. Es wird das Verf. von KOHNSTEIN (Collegium 1911. 314; C. 1911. II. 1274) einer theoretischen und praktischen Prüfung unterzogen und gezeigt, daß dieses Verf., selbst in Abwesenheit von Bariumchloriden oder anderen Chloriden, viel niedrigere Resultate gibt als das Verf. von PROCTER und SEARLE, welches bekanntermaßen ohnedies eher zu niedrige als zu hohe Werte liefert. Der Grund dafür liegt in der Schwierigkeit, aus dem Leder die freie Schwefelsäure vollständig mit Magnesiumbicarbonat zu extrahieren. — Das von WÜNSCH und auch von STIASNY (Der Gerber 1901. 235) vorgeschlagene Verf. zur Best. der freien Schwefelsäure durch Oxydation des Leders mit rauchender Salpetersäure erfordert eine Korrektur in Hinsicht auf den in der Hautsubstanz vorhandenen Schwefel, welcher zu H_2SO_4 oxydiert wird und äquivalent sein soll 0,25% der Hautsubstanz (oder 1,4% des im Leder gefundenen N). Diese Voraussetzung trifft nicht immer zu, da in manchem Leder der Schwefel durch rauchende HNO_3 , nicht zu H_2SO_4 , sondern nur zu der ein l. Ba-Salz bildenden Methylsulfosäure oxydiert wird. (Collegium 1912. 294—98. 6/9. [17/6.])

BLOCH.

Technische Chemie.

A. I. Antonowsky, *Zur Frage der Desinfektion von Trinkwasser mittels minimaler Chlorkalkmengen*. Das wirksame Agens bei der Desinfektion von Trinkwässern mit neutralen Chlorkalklsgg. ist der Sauerstoff; andauernde Wrkg. ist eine unumgängig notwendige Bedingung, wenn die baktericiden Eigenschaften des Bleichkalks in wss. Lsgg. voll zur Geltung kommen sollen. Bei kurzdauernder Wrkg. von geringen Chlorkalkmengen findet nur teilweise Vernichtung der Mikroben und Wachstumshemmung der übriggebliebenen statt. Inaktivierung der Chlorkalklsgg. durch Natriumthiosulfat befreit die Mikroben von der hemmenden Wrkg. der Hypochlorite, so daß sie wieder zu wachsen beginnen; die Virulenz der Bakterien nach der unvollkommenen Wrkg. geringer Chlorkalkmengen bleibt unverändert. Die bakteriologische Prüfung ohne vorangegangene Ausschaltung der Hypochlorite aus den zu untersuchenden Wasserproben kann trügerische Resultate ergeben.

Die Oxydierbarkeit der Mikroorganismen ist weit geringer als diejenige der faulenden organischen Substanzen, eine Tatsache, die bei Bemessung der Chlorkalkdosen in Betracht kommt u. diese von der Beschaffenheit des zu sterilisierenden W. abhängig macht. Die von englischen und amerikanischen Autoren vorgeschlagenen Chlorkalkmengen mit einem Gehalt von 1—2 mg Chlor pro l sind nur von relativer Bedeutung, weil die Größe derselben dem Grade der Oxydierbarkeit des W. stets entsprechen muß. Durch Zusatz von Katalysatoren (H_2O_2 , MnO_2) innerhalb bestimmter Zeitabschnitte wird die baktericide Wrkg. der geringen Chlor-

kalkmengen gesteigert. In Anbetracht der zweifellosen baktericiden Wrkg. kann der Zusatz von geringen Chlorkalkmengen als gutes Hilfsmittel zur Reinigung von Trinkwässern mittels mechanischer Methoden gelten. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 72. 421—43. 30/8. Kronstadt. Lab. d. Nikolai-Marinehospitals.) PROSKAUER.

V. Vesely, *Über Flußmittel in der Glasfabrikation*. Es wurde mittels des früher beschriebenen App. (vgl. Sprechsaal 44. 441; C. 1911. II. 998) die Schmelzbarkeit, bezw. Viscosität einiger Gläser gemessen, welche aus demselben Grundglas durch Zusatz von je 4, bezw. 8% verschiedener Flußmittel erschmolzen waren. Natriumoxyd, Kaliumoxyd, Bleioxyd und Borsäureanhydrid erleichtern die Schmelzbarkeit proportional der in diesen Grenzen zugesetzten Menge. Eisenoxyd und Manganoxyd wirken als Flußmittel nur dann, wenn sie in kleinen Mengen vorhanden sind. Bei einem Zusatz von je 8% Oxyd im Glas steigt die Wrkg. obengenannter Flußmittel in der Reihenfolge: Blei-, Eisen-, Mangan-, Kaliumoxyd, Borsäureanhydrid u. Natriumoxyd. (Arch. Physikal. Chem. d. Glases u. d. Keram. Massen 1. 33—34. Sept. Techn. Lab. v. ANDRIK, böhm. techn. Hochschule Prag. BLOCH.

Oskar Simmersbach und Erdmann Schulz, *Beiträge zur Verhüttung schwefelhaltiger Kiesabbrände im Hochofen*. Technische Studie, veranlaßt durch Störungen, welche auf einem Hochofenwerke beim Verarbeiten von Schwefelkiesabbränden eintreten. — Von den Resultaten seien hervorgehoben, daß außer hoher Basizität der Schlacke eine möglichst hohe Temp. in der Schmelzzone von größter Wichtigkeit für eine ausreichende Entschwefelung des Roheisens ist. Unter diesen Umständen ist auch die Menge der Schlacke von Bedeutung. Ein hoher Gehalt an Schwefelcalcium im Möller steigert die Schmelztemp. der erfolgenden Schlacke nicht erheblich. Die mikroskopische Unters. ergab, daß die Schwefelmoleküle, vornehmlich die des Schwefelcalciums, ein großes Volumen einnehmen. (Stahl u. Eisen 32. 1254 bis 1259. 1/8. 1370—75. 15/8. Eisenhüttenmänn. Inst. der techn. Hochschule Breslau.) BLOCH.

A. Vosmaer, *Über das Zerfressen von Stauschrauben*. Obwohl zu erwarten ist, daß die infolge ihrer größeren Geschwindigkeit stärker beanspruchten äußeren Teile der Schiffsschraubenflügel sich rascher abnutzen als die inneren Teile, wurde gelegentlich von SILBERRAD das Umgekehrte beobachtet. Es beruht das darauf, daß die Materialspannung von der Mitte nach dem Rande zu nach einem bestimmten Gesetz abnimmt, und daß ein Metall, das eine stärkere sog. Materialspannung hat, stärker elektropositiv ist als eines ohne Spannung. (Chemisch Weekblad 9. 711—13. 31/8.) LEIMBACH.

Alfred E. Forstall, *Die Technik der Gasfabrikation*. Eine kurze Wiedergabe der Geschichte der Gasgewinnung aus C-haltigem Material. (Journ. Franklin Inst. 174. 279—302. Sept. New-York. Amer. Gas Institute.) LEIMBACH.

Karl Th. Volkmann, *Herstellung des Leuchtgases*. Vortrag über die Entdeckung des Steinkohlengases durch MINKELES in Loewen und über die Entw. der Leuchtgasfabrikation, besonders über die Fortschritte der letzten Zeit. (Ztschr. f. angew. Ch. 25. 1855—58. 6/9. [24/4].) BLOCH.

Patente.

Kl. 12_g. Nr. 253 080 vom 1/6. 1911. [2/11. 1912].

John Rudolph Christian Rudolfs, Nacka b. Stockholm, u. Anders Gustaf Thissell, Stockholm, *Verfahren zum Durchführen von chemischen Reaktionen zwischen*

festen, in geeigneten Behältern eingeschlossenen Stoffen und Gasen oder Gasgemischen bei erhöhter Temperatur in Ringöfen. Es wird der feste Stoff in Schamottekassetten oder anderen geeigneten Behältern, die in nach dem Ringofenprinzip angeordneten Kammern eingeschlossen sind, der Einw. des Reaktionsgases ausgesetzt, indem man dieses unter Druck durch das in den Kassetten eingeschlossene Material hindurchpreßt, und zwar in der Weise, daß das Reaktionsgas vor oder während der Rk. mit dem Heizgas nicht in Berührung kommt, aber nach Durchgang durch das Material mit jenem gemischt und durch vorn liegende Kammern geleitet wird, um das in diesen befindliche Material vorzuwärmen.

Kl. 12h. Nr. 253157 vom 7/3. 1911. [1/11. 1912].

Leonhard Hornschuch, Forchheim, Bayern, *Sicherheitsschalter für wassergekühlte elektrische Apparate*, bei denen der Stromschluß von dem Kühlwasserdruck abhängig ist, dadurch gekennzeichnet, daß der Strom durch einen unter dem Druck des Kühlwassers stehenden Kolben mittels eines Quecksilberkontaktes geschlossen wird, so daß der Strom nur beim Ausbleiben oder bei erheblicher Druckabnahme des Kühlwassers eine Unterbrechung des Stromkreises zuläßt, während kleinere Druckschwankungen ohne Einfluß bleiben.

Kl. 12h. Nr. 253158 vom 15/2. 1911. [1/11. 1912].

Pascal Marino, London, *Verfahren zur Herstellung von Diaphragmen aus mit Kieselsäure imprägnierten Faserstoffen*, dadurch gekennzeichnet, daß die Faserstoffe vor der Behandlung mit Silicaten durch Eintauchen in eine Formaldehydlsg. versteift werden.

Kl. 12o. Nr. 253082 vom 19/9. 1911. [31/10. 1912].

(Zus.-Pat. zu Nr. 235311 vom 12/2. 1910; früheres Zus.-Pat. 246660. 249030 und 250086; C. 1912. II. 776.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von 2,3-Dimethylbutadien-(1,3)*, darin bestehend, daß man Pinakon statt mit sauer reagierenden neutralen Sulfaten mit sauer reagierenden neutralen Salzen von Sulfosäuren mit Aminen destilliert. Man braucht dabei nur ganz geringe Meugen eines solchen Salzes zu verwenden, da sie sich in h. Pinakon lösen. — Naphthalinmonosulfosaures Anilin liefert bei 130–140° neben etwas Pinakolin der Hauptmenge nach $\beta\gamma$ -Dimethylythyren.

Kl. 22a. Nr. 253286 vom 16/6. 1910. [2/11. 1912].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen*, darin bestehend, daß man die Diazoverbindungen von 5-Amino-4-chlor-2-acidylamino-1-phenoläthern, z. B. 5-Amino-4-chlor-2-acetyl-amino-1-anisol, mit 1-Naphthylamin-6- oder -7-sulfosäure oder einem Gemisch beider SS. vereinigt, die Prodd. nach erfolgter Diazotierung mit 1-3-Naphtholsulfosäure kuppelt und aus den so erhältlichen Farbstoffen den Acidylrest abspaltet. Man erhält blaue Baumwollfarbstoffe, die sich auf der Faser diazotieren u. entwickeln lassen. Durch Entw. mit β -Naphthol gewinnt man klare grünblaue Nuancen von vorzüglicher Waschechtheit und guter Lichtechtheit, die sich dadurch auszeichnen, daß sie sich mit Hydrosulfit vorzüglich weiß ätzen lassen. Die Prodd. unterscheiden sich von den analogen Farbstoffen, die die 2-Naphthol-6-sulfosäure in Endstellung enthalten, durch ihre wertvolleren grünstichigen Nuancen, die man mit diesen Farbstoffen nicht erzielen kann, und durch bessere Wasser- und Bügelechtheit.

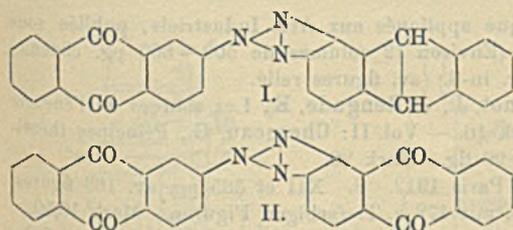
Kl. 22b. Nr. 252839 vom 28/3. 1911. [29/10. 1912].

Zus.-Pat. zu Nr. 238982 vom 28/7. 1910; früheres Zus.-Pat. 247246; C. 1912. II. 168.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Köln a. Rh. und Elberfeld, Verfahren zur Darstellung von Anthrachinonderivaten, darin bestehend, daß man die o-Diaminoanthrachinone zwecks Darst. von Anthrachinonoxazolen, bezw. Anthrachinonthiazolen durch o-Aminooxyanthrachinone oder o-Aminoanthrachinonmercaptane ersetzt. — Das Prod. aus 1-Amino-2,4-dioxyanthrachinon und Benzaldehyd ist ein orange gefärbtes Krystallpulver (aus Anilin u. Chinolin), Lsg. in Pyridin und in konz. Schwefelsäure orange, in verd. Natronlauge violett; das Natriumsalz ist wl. in W. — Das Anthra-1,2-oxazol (aus 1-Amino-2-oxyanthrachinon) bildet gelbe Krystalle, Lsg. in Pyridin und in konz. Schwefelsäure gelb. — Die Patentschrift enthält ferner Beispiele für die Kondensation von Benzaldehyd mit 1-Oxy-2,4-diaminoanthrachinon, mit 1,2-Dioxy-3-aminoanthrachinon (β -Aminoalizarin), mit 1,5-Diamino-2,4,6,8-tetraoxyanthrachinon und mit 1-Aminoanthrachinon-2-mercaptan, sowie von 2,4-Dioxy-1-aminoanthrachinon mit Paraformaldehyd.

Kl. 22b. Nr. 253088 vom 28/10. 1911. [31/10. 1912].

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., Verfahren zur Darstellung von Küpenfarbstoffen der Anthracenreihe. Man gelangt zu Pseudoazimidinen der Anthracenreihe, wenn man die Azofarbstoffe, welche durch Kombination von 2-Diazoanthrachinon und seinen Derivaten mit 2-Aminoanthracen und seinen Derivaten entstehen, mit oxydierenden Mitteln behandelt. Dabei wird zunächst der o-Aminoazofarbstoff zum Pseudoazimidkörper oxydiert, bei Anwendung geeigneter Oxydationsmittel und längerer



Einwirkung kann auch eine entsprechende Oxydation des Anthracenkomplexes zum entsprechenden Anthrachinonderivat herbeigeführt werden. Den einfachsten Repräsentanten der neuen Farbstoffe kommen die Formeln I. und II. zu. Durch Einführung von Aminogruppen in diese Prodd. gelangt man zu

Farbstoffen, deren Nuance gegenüber derjenigen der Ausgangsmaterialien wesentlich vertieft ist. So erhält man z. B. durch Nitrieren des Prod. I. u. nachfolgende Reduktion lebhaft braune, durch entsprechende Behandlung des Prod. II. braune bis violettbraune Küpenfarbstoffe. — Die Mononitroverb. aus I. ist ein braunes, die Aminoverb. ein schwarzbraunes Pulver, letzteres l. in konz. Schwefelsäure mit brauner, in Nitrobenzol mit braungelber, in Pyridin mit orangegelber Farbe. Der über die Dinitroverb. dargestellte Diaminokörper ist l. in Schwefelsäure 66° Bé. mit brauner, in Nitrobenzol mit orangebrauner Farbe. — Die Mononitroverb. aus II. bildet ein grünlichgelbes, die Aminoverb. ein braunschwarzes Pulver, letzteres l. in konz. Schwefelsäure mit rotbrauner, in Nitrobenzol mit rotoranger, in Pyridin mit violetter Farbe. Das entsprechende Dinitroprod. bildet ein grünlichgelbes, die Dinitroverb. ein schwarzes Pulver, letzteres l. in Schwefelsäure 66° Bé. mit rotbrauner, in Nitrobenzol mit rotoranger, in Pyridin mit violetter Farbe.

Kl. 22b. Nr. 253089 vom 15/9. 1911. [31/10. 1912].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Köln a. Rh. und Elberfeld, Verfahren zur Darstellung Schwefel und Stickstoff enthaltender Anthrachinonderivate, darin bestehend, daß man o-Aminoanthrachinonmercaptane mit

Ketonen mit Hilfe saurer Kondensationsmittel behandelt. Die intensiv gefärbten Prodd. zeigen ausgesprochen basischen Charakter und sollen als Farbstoffe oder als Ausgangsmaterialien zur Darst. solcher Verwendung finden. — Die Patentschrift enthält Beispiele für die Kondensation von Aceton mit 1-Aminoanthrachinon-2-mercaptan, sowie mit 1-Amino-4-p-tolylaminoanthrachinon-2-mercaptan.

Kl. 421. Nr. 253251 vom 7/5. 1912. [2/11. 1912].

(Zus.-Pat. zu Nr. 251733 vom 31/3. 1912; C. 1912. II. 1594.)

Friedrich Edmund Kretschmar, Elberfeld, *Vorrichtung zum Ablezen der Skala von Aräometern und in Flüssigkeiten eintauchenden Thermometern*. An der Schwimmvorrichtung sind eine oder mehrere beliebig gegen die Horizontale geneigte Lupen angebracht, durch die der in Richtung der Achse des Instrumentes blickende Beschauer in vergrößertem Maßstabe die Skala des Instruments erblickt. Um eine Drehung der Skala des Aräometers in der Ablesevorrichtung selbst zu verhüten, ist eine Führungsvorrichtung aus Glas, Cellulose oder Metall angeordnet, in deren rechteckigem oder ovalem Schlitz die am besten oval hergestellte Röhre des Aräometers gleitet. Damit das Instrument nicht durch Adhäsion an der freien Bewegung gehemmt wird, ist der Schlitz mit einer angeschliffenen scharfen Kante versehen.

Bibliographie.

Encyclopédie de Science Chimique appliquée aux Arts Industriels, publiée sous la direction de **C. Chabrie**. (Environ 12 volumes de 500—600 pg. chacun.) Vols. I et II. Paris 1912. gr. in-8. av. figures relié.

Vol. I: **Damour, E., Carnot, J., et Rengade, E.**, Les sources de l'énergie calorifique. av. 131 fig. Mark 16. — Vol. II: **Chesneau, G.**, Principes théoriques d'analyse minérale. av. 99 fig. Mark 20.

Guilliermond, A., Les Levures. Paris 1912. 8. XII et 565 pg. av. 163 figures. 1912. gr. 8. XVIII u. 787 SS. mit 478 z. T. farbigen Figuren. Mark 19,50.

Hoffmann, M. K., Lexikon der Anorganischen Verbindungen. Dictionary of the Inorganic Compounds. Dictionnaire des Combinaisons Minérales. Dizionario delle Combinazioni Inorganiche. Mit Rechentafel von **A. Thiel**. Mit Unterstützung der Deutschen Chemischen Gesellschaft herausgegeben im Auftrage des Vereins Deutscher Chemiker. (3 Bände.) Bd. II (Aluminium bis Xenon, Nr. 56—81; Bibliographien, Teil VI—XII). Lieferung 1 u. 2 (Aluminium bis Eisen, Nr. 56—60). Leipzig 1912. Lex. 8. SS. VI u. 1—144. Mark 8.

Bisher erschien (1910): Band I (Einleitung; Wasserstoff bis Bor). Liefg. 1 und Bd. III (Rechentafel, Register etc.). Liefg. 1. 80 und 72 SS. Mark 8.

Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften. Begründet von **J. Liebig** und **H. Kopp**, herausgegeben von **J. Tröger** und **E. Baur**. Für 1909. Heft 8 und 9. Braunschweig 1912. 8. Anorganischer Teil SS. 1—480. Mark 24.

— Derselbe. Für 1910. Heft 3 u. 4. Braunschweig 1912. 8. Organischer Teil SS. 481—960. Mark 24.

Kippenberger, C., Über Beziehungen der Chemie zur Rechtspflege. Leipzig 1911. 54 SS. Mark 1,80.