

Chemisches Zentralblatt.

1913 Band I.

Nr. 6.

5. Februar.

Apparate.

H. Herzfeld, *Keilpaar zum genauen und sicheren Einstellen von Apparaten auf beliebige Höhen.* Die Vorrichtung besteht aus zwei verschiedenen großen Keilen, deren abgeschrägte Flächen mit dichtem Samt überzogen sind, so daß beide Teile infolge der starken Reibung fest aneinander haften und auch bei hoher Stellung durch sehr schwere Gegenstände ohne Gefahr belastet werden können. Das Keilpaar gestattet ein rasches Zusammensetzen aller Apparate und ist von Dr. HEINRICH GÖCKEL & Co., Berlin NW. 6., Luisenstr. 21, zu beziehen. (Chem.-Ztg. 36. 1485. 19/12. 1912.) JUNG.

Carl Woytacek, *Ein neues Thermometer.* Das neue Thermometer unterscheidet sich von einem gewöhnlichen Fabriksthermometer dadurch, daß es statt einer Milchglasskala eine transparente Glasskala besitzt. Hinter dieser ist eine in einer Hartgummimontierung verschiebbare kleine Glühlampe angebracht, welche die Ablesung an dunklen Orten ermöglicht. Das Thermometer, welches der Firma EMIL DITTMAR & VIERTH, Hamburg, durch DRGM. geschützt ist, wird in allen Größen mit Reservelampe, Trockenelement, Leitungsdraht u. Einschalter geliefert. (Ztschr. f. angew. Ch. 25. 2653. 20/12. [20/10.] 1912. Hamburg.) JUNG.

Hugo Krüß, *Spiegelstativ für Lichtquellen von großen Abmessungen.* Bei dem im Original ausführlich beschriebenen u. abgebildeten App., der zur Messung der Lichtquelle unter verschiedenen Ausstrahlungswinkeln dienen soll, ist man in Anbetracht der immer größer werdenden Abmessungen der gebräuchlichen Lichtquellen wieder auf die Verb. von nur 2 statt 3 Spiegeln zurückgegangen u. hat dadurch erreicht, daß man bei der Aufhängung oder Aufstellung der Lichtquellen freier ist als vorher. (Journ. f. Gasbeleuchtung 55. 1148. 23/11. 1912. Hamburg.) LEIMBACH.

G. Rümelin, *Einrichtung zur Herstellung von Spiegeln durch Kathodenzerstäubung.* Die zu überziehende Platte befindet sich als Anode auf einem Tischchen, dem die Kathode aus dem zu zerstäubenden Metall in Blechform gegenübersteht. Beide sind in einem Raum angeordnet, der durch eine auf eine Glasplatte aufgeschliffene Glasglocke gebildet wird; der Innenraum wird zuerst evakuiert und dann von einem H_2 -Strom durchflossen, der mittels einer Gaedepumpe hindurchgetrieben wird. Die Herst. eines undurchsichtigen Ag-Spiegels erforderte 30 Sekunden. Es wurden Spiegel von Ag, Au, Pt, Cu, Fe, Ni, Pd, Ir hergestellt. (Physikal. Ztschr. 13. 1222—23. 15/12. [11/11.] 1912. Göttingen.) BYK.

L. Archbutt, *Ein Apparat zur Prüfung von Wasser durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit.* Der App. wird nach Einrichtung und Handhabung an Hand einer Abbildung beschrieben. An einigen Beispielen wird der Nutzen des App. — der u. a. zur Kontrolle von Wasserreinigungsanlagen Verwendung finden soll — und die Grenzen seiner Wirksamkeit — Nichtelektrolyte, wie Rohrzucker, können,

selbst wenn sie in großer Menge zugegen sein sollten, dem Nachweise entgehen — gezeigt. Der Wert des App. beruht auf der außerordentlichen Schärfe, mit der der Nachweis selbst von Spuren gel. Elektrolyte schnell geschehen kann. Er wird hergestellt bei EVERSHED and VIGNOLES, Ltd. (The Analyst 37. 538—43. Dezember [6/11.*] 1912.) RÜHLE.

Theodor Lohnstein, *Experimentell-kritische Studie über ein neues Konstruktionsprinzip der Gärungssaccharometer*. Exakte Zuckerbest. mit chemisch reinem Traubenzucker mit dem Gärungssaccharimeter von WEIDENKAFF (vgl. Apoth.-Ztg. 26. 1034; C. 1912. I. 459). Vf. folgert aus seinem Vers. nachstehendes: Das WEIDENKAFFsche Gärungssaccharimeter ist unbrauchbar, weil a) der Luftraum im kurzen Schenkel des App. zu groß ist, b) es unzuweckmäßig ist, das Gärungsgemisch in einem längszylindrischen Röhrchen unterzubringen. Die Größe des Luftraumes ist schädlich a) wegen der durch sie bedingten Schwierigkeit der Anfangseinstellung der Quecksilbersäule, b) wegen der Aufnahme von Sauerstoff aus ihm seitens der gärenden Fl. — Die Unzuweckmäßigkeit des Gebrauches eines zylindrischen Röhrchens für die Aufnahme des Gärungsgemisches beruht auf der Eigenschaft der Hefe, beträchtliche Mengen CO₂ zunächst locker zu binden und allmählich wahrscheinlich zu assimilieren, wodurch sich ein Teil der durch Gärung entstandenen CO₂ der quantitativen Analyse entzieht. (Allg. mediz. Zentralzeitung 81. Nr. 37—41. 16 Seiten. 23/12. 1912; Sep. vom Vf.) GRIMME.

Allgemeine und physikalische Chemie.

F. W. Clarke, T. E. Thorpe, W. Ostwald und G. Urbain, *Jahresbericht des internationalen Komitees der Atomgewichte für 1913*. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1—4. 18/1.; Ztschr. f. physik. Ch. 81. 477—79. 10/12. 1912; Ztschr. f. Elektrochem. 19. 35—37. 1/1. 1913; The Analyst 38. 1. Jan. 1913; Ztschr. f. anorg. Ch. 79. 277 bis 280. 16/1. — C. 1913. I. 2.) BLOCH.

Lémeray, *Über ein Theorem von Einstein*. Vor einigen Jahren hatte EINSTEIN auf Grund einer Unters. der relativen Bewegung einer Lichtquelle zeigen können, daß die M. eines Körpers geringer ist, wenn er Energie ausstrahlt. Er hatte sich bei der Ableitung auf eine Arbeit über die Elektrodynamik bewegter Körper gestützt. LÉMERAY hat die EINSTEINschen Unters. wieder aufgenommen und sich dabei der LORENTZschen Transformationen bedient. Er gelangt dabei zu anderen und selbst zu völlig negativen Ergebnissen. Nach ihm ist die von einer symmetrischen Quelle ausgestrahlte *Energie* unabhängig davon, ob sich die Quelle in bezug auf einen Beobachter bewegt oder nicht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 1224—27. [9/12.* 1912.]) MEYER.

D. Vorländer, *Was sind Basen und Säuren?* Vf. weist auf die Unklarheit hin, die bezüglich der Definition der elementaren Begriffe Base und Säure in allen Lehr- und Handbüchern der Chemie herrscht. Vf. kommt zu folgenden Definitionen: *Säuren* sind Wasserstoffverb., deren Wasserstoff ganz oder teilweise durch Metall ersetzbar ist. *Basen* sind sauerstoff- oder hydroxylhaltige Verb., deren Sauerstoff, bezw. Hydroxyl ganz oder teilweise durch Säurereste ersetzbar ist. Diejenigen Körper, welche durch Addition von SS. Salze bilden, dürfen nicht als Basen bezeichnet werden, sondern nur als *Pseudobasen*. Die Bezeichnung *Aminbase* ist unbedingt zu vermeiden u. durch die Bezeichnung *Amin* zu ersetzen. Es gibt starke u. schwache Amine, stärkere und schwächere aminische Eigenschaften. Nebenbei

betont Vf., daß die alte Bezeichnung „Oxyhydrat“, die jetzt fast verschwunden ist, richtiger ist als die jetzt übliche „Hydroxyd“, und daß die Pseudobasen und Pseudosäuren von HANTZSCH der Formel nach durchaus echte Basen, bezw. SS. sind. Der Zerfall von Salzen solcher Körper wie Nitranilin und Diphenylamin darf nicht als Hydrolyse bezeichnet werden, sondern ist eine Addendendissoziation ohne Wasseraufnahme. Auch die Bezeichnung einer gewissen Farberscheinung als „Halochromie“ ist falsch, weil sie mit dem salzartigen Charakter der Prodd. nichts zu tun hat. Ebenso werden die Begriffe *Salz* und *Additionsprodukt* oft verwechselt. Für letztere Bezeichnung schlägt Vf. das kürzere Wort *Addukt* vor. Addenden wie Ammoniak oder Amine treten mit SS. oder W. zu Addukten zusammen, die unter gewissen Bedingungen Addendendissoziation erleiden; außerdem können sie als Salze, bezw. Basen Umsetzungen erfahren, Ionen austauschen usw. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 87. 84—91. 20/12. 1912.) POSNER.

Ernst Mohr, *Die Theorie des asymmetrischen Kohlenstoffatoms und das Pasteursche Prinzip*. Vf. berichtet, daß die von ihm früher (Journ. f. prakt. Ch. [2] 68. 369; C. 1903. II. 1355) gemachte Angabe, das Molekül $(R_d)(R_o)C(R_o)(R_d)$ sei als asymmetrisch zu bezeichnen, falsch ist, wie GÖSTA HARTWALL in seiner Dissertation nachgewiesen hat. Das genannte Mol. ist mit seinem Spiegelbild identisch also zweifellos optisch-aktiv. Damit werden die vom Vf. früher gemachten Einschränkungen des PASTEURSchen Prinzips hinfällig. Entgegen der vom Vf. früher geäußerten Ansicht, daß die Theorie des symm. und asymm. C-Atoms nicht in allen Fällen zur Entscheidung über Aktivität oder Inaktivität ausreiche, ist daher das oberste und allein ausschlaggebende Prinzip zur Entscheidung über Aktivität oder Inaktivität das PASTEURSche in der von HARTWALL formulierten Fassung: „Eine Verb. ist optisch-aktiv, wenn ihr Molekül (durch Tetraedermodelle dargestellt) nicht in eine Form gebracht werden kann, welche eine oder mehrere Ebenen der einfachen oder der zusammengesetzten Symmetrie besitzt“. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 87. 91—95. 20/12. 1912. Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

C. Hlawatsch, *Bemerkungen zur Definition des Isomorphismus*. Durch eine kritische Betrachtung der historischen Entw. des Isomorphiebegriffes gelangt Vf. zu folgenden Ansichten: Auseinanderzuhalten sind die als Bedingungen für den Isomorphismus angegebenen Erscheinungen, nämlich 1. verschiedene Substanzen zeigen gleiche Krystallform, 2. verschiedene Substanzen haben analoge, chemische Zus., 3. verschiedene Substanzen vereinigen sich zu homogenen Mischkrystallen (B. krystallisierter fester Lsgg.). Die Bezeichnung „Isomorphismus“ kommt 1. zu. In Vergleich zu setzen sind nur im ganzen Formenkomplex die gleiche Rolle spielende Flächen. Dies wird bedingt durch den bei isomorphen Körpern ähnlichen Aufbau des Krystalls aus kleinsten Teilchen, die „Krystallstruktur“. Demnach sind mit SOHNCKE krystallisierte Substanzen mit ähnlicher Krystallstruktur isomorph. B. von Mischkrystallen kann durch ähnliche Struktur bedingt oder gefördert werden, ist darum ebenso wie die durchweg parallele Verwachsung (Fortwachsung) ein Indicium der Isomorphie. Selbstverständlich tritt gleiche Struktur besonders häufig bei analoger, chemischer Zus. auf, erscheint aber auch bei chemisch recht verschiedenartiger Zus. (Glimmer, Feldspäte), ist also offenbar noch durch andere Ursachen bedingt. Da Mischungen von Substanzen ganz verschiedener Krystallform immer häufiger beobachtet werden, ist die B. von Mischkrystallen kein ausreichendes Kriterium für Isomorphismus, soll sie als solches gelten, dann erscheint RINNES Bezeichnung „Isotypie“ für Substanzen mit ähnlicher Krystallstruktur ohne Mischbarkeit annehmbar. Bei „Isopolymorphie“

existieren isomorphe Substanzen in mehreren untereinander wieder isomorphen Modifikationen, wobei auf die Stabilität keine Rücksicht genommen wird. Bei GROTHS „Morphotropie“ erleidet die Krystallform einer Substanz durch Ersatz eines Atoms oder einer Atomgruppe (eines Elementes oder einer bestimmten Elementengruppe) durch andere bestimmte Änderungen. Sind letztere außerordentlich klein, so können morphotrope Substanzen noch als isomorph bezeichnet werden.

Nach dem verschiedenen Grade des Isomorphismus schlägt Vf. folgende Einteilung vor, bei der aber der die Einteilung beherrschende Begriff wechselt, so daß nicht bei allen Klassen von höherem und niederem Grade gesprochen werden kann: 1. Die Körper zeigen in krystallographisch verschiedenen Zonen Ähnlichkeit ohne chemische Analogie und verwachsen oft unter Parallelstellung dieser Elemente: orientierte Verwachsung. — 2. Die Körper zeigen Ähnlichkeiten in den Winkeln, dabei fehlen parallele Verwachsung, gleiche Spaltbarkeit und ähnliche Formentw., die Formen mit ähnlichen Winkeln können im Komplex verschiedene Bedeutung haben: Isogonismus. — 3. Die Körper zeigen Mischbarkeit ohne ähnliche Krystallstruktur: Mischbare (symmorph) Körper. — 4. Letztere sind von den isopolymorphen Körpern mit verschiedener Stabilität der isomorphen Modifikationen zu unterscheiden. — 5. Die Körper zeigen in der Grundform, gleicher Spaltbarkeit, Zwillingbildung, Formenreihe, paralleler Fortwachsung ähnliche Krystallstruktur: isomorphe Körper schlechthin (ev. isotyp). — 6. Bei ähnlicher Krystallstruktur, ev. auch Mischbarkeit herrscht verschiedener Symmetriegrad: Man könnte solche Körper homöomorph nennen. — 7. Die Körper zeigen ähnliche Krystallstruktur und Mischbarkeit (bei gleicher Symmetrie), aber keine chemische Analogie: Isomorph mischbare Körper (ev. symmorph, wenn chemische Analogie als für Isomorphie notwendig erachtet wird). — 8. Die Körper haben chemische Analogie, ähnliche Krystallstruktur und Mischbarkeit: Chemisch analoge (event. homologe), isomorph mischbare Körper. — 9. Die Körper zeigen chemische Analogie, ähnliche Krystallstruktur als Funktion des At.-Gew. des ausgetauschten Elementes und Mischbarkeit: Eutropische und isomorph mischbare Körper. — In jeder Abteilung mischbarer Körper könnte wieder nach dem Grade der Mischbarkeit unterschieden werden. Morphotrope, als isomorph nicht zu bezeichnende Substanzen wären den isogonen anzureihen, wurden jedoch nicht als besondere Abteilung aufgeführt, da morphotrop u. isomorph keine einander widersprechenden Begriffe sind. (Ztschr. f. Krystallogr. 51. 417—91. 17/12. 1912. Wien.) ETZOLD.

G. Reboul, *Einfluß der geometrischen Form fester Körper auf die chemischen Reaktionen, denen sie bei niedrigen Drucken unterworfen sind.* Während die geometrische Form der aufeinander reagierenden Stoffe unter gewöhnlichen Bedingungen bedeutungslos ist, kann man bei sehr niedrigen Drucken, von 1 bis 0,01 mm Quecksilber, einen deutlichen Einfluß wahrnehmen. Eine Glaskugel tauchte mittels eines 80 cm langen Halses in eine Quecksilberwanne und stand andererseits mit einer Quecksilberluftpumpe in Verb. Im Innern der Kugel befand sich ein Schwimmer, der ein Kupferblättchen trug, das die Form eines Rechteckes besaß. Außerdem befand sich noch ein Stückchen Kautschuk darin, das mit Chlorschwefel vulkanisiert war und diesen bei sehr niedrigen Drucken verdampfen ließ, so daß er mit dem Cu reagieren konnte. Es zeigte sich, daß die *Sulfurierung des Kupfers* nicht gleichmäßig erfolgte, sondern an den Rändern begann u. nach der Mitte hin vorschritt. Die Lage des Kupferplättchens war ohne Bedeutung. Ein Cu-Ellipsoid wurde unter denselben Bedingungen zuerst an den spitzen Enden geschwärzt, eine Kugel hingegen überall gleichmäßig. Von zwei Kugeln zeigte diejenige mit dem kleinsten Radius den stärksten Angriff. Es ergab sich auch aus Verss. mit anders

geformten Cu-Gegenständen, daß der chemische Angriff stets an den hervortretendsten Stellen zuerst erfolgt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 1227—29. [9/12.* 1912.]

MEYER.

Harry Heymann, *Beiträge zur Kenntnis heterogener Reaktionen*. Die NERNSTsche Diffusionstheorie wurde an der *Platinkatalyse des Wasserstoffs* und an der Auflösungsgeschwindigkeit von Kupfer in Jodkaliumjodidlsg. geprüft und bestätigt gefunden. (Ztschr. f. physik. Ch. 81. 204—22. 1/11. [25/7.] 1912. Berlin. Physikalisch-chem. Inst. d. Univ.)

LEIMBACH.

J. B. Goebel, *Über die Berechnung der Gleichgewichtskonstanten aus kryoskopischen Messungen*. Die schon früher (Ztschr. f. physik. Ch. 71. 656; 78. 244; C. 1910. I. 1672; 1912. I. 1) benutzte Gleichung:

$$C_r = 0,705 \log^{10} (1 + \Delta) + 0,24 \Delta + 0,004 \Delta^2$$

wird nun auch auf *Kaliumnitrat*, *Caesiumnitrat*, *Kaliumchlorid*, *Magnesiumsulfat* und *Zinksulfat* angewendet. Aus einer Tabelle sämtlicher bisher berechneter Gleichgewichtskonstanten ergibt sich schließlich folgende Zusammenfassung: die schwachen organischen SS. (und Äthylalkohol) sind in wss. Lsg. nahezu gleich polymerisiert. Ihre *Polymerisationskonstanten* liegen sämtlich nahe bei 0,5. Von den Salzen sind am stärksten polymerisiert die Sulfate, weniger stark die Nitrate, am schwächsten die Chloride. Die schwächeren Elektrolyte unter den Salzen sind stärker polymerisiert, die starken nur in geringem Maße. Die Kaliumsalze sind immer weit stärker polymerisiert als die Natriumsalze. (Ztschr. f. physik. Ch. 81. 298—307. 22/11. [30/8.] 1912. Mainz.)

LEIMBACH.

Ewald Rasch, *Die Zustandsgleichung des festen Körpers und die Theorie der spezifischen Wärme*. Keine der bisherigen Theorien vermag die spezifischen Wärmen der festen Körper für alle Temp. voraus zu berechnen, auch die NERNST-LINDEMANNsche Formel nicht, da sie ebenso wie die ältere EINSTEINSche die Annahme macht, daß sich die Atomwärme mit wachsender Temp. dem Grenzwert $3R$ nähert. Tatsächlich beobachtet man jedoch stets ein Ansteigen über diesen Wert hinaus. Der Vf. hat in einer Reihe früherer Abhandlungen gezeigt, daß sich eine größere Zahl von Eigenschaften der Stoffe in ihrer Temperaturabhängigkeit darstellen lassen

durch eine Gleichung: $x = x_{\infty} e^{-\frac{\phi}{T}}$, wenn x_{∞} und ϕ zwei spezifische Materialkonstanten sind (z. B. RASCH und HINRICHSSEN, Ztschr. f. Elektrochem. 14. 41; C. 1908. I. 702). Demgemäß stellt er auch für die *spezifische Wärme* die Gleichung

auf: $c = c_{\infty} e^{-\frac{\phi}{T}}$, und findet an den Beobachtungen von NERNST u. seinen Mitarbeitern, daß sie die Tatsachen sehr gut wiedergibt. Gegenüber den Formeln von NERNST-LINDEMANN besitzt sie den Vorzug, daß sie viel handlicher ist, und daß die beiden Konstanten sich sehr leicht aus den Beobachtungen berechnen lassen. Sie gilt nicht nur für Elemente, sondern auch für Verb., u. zwar scheint für die

verschiedenen Metalloxyde die Beziehung zu bestehen: $\frac{c_{\infty}}{n} \cong 8,2$, wenn n die Anzahl der Atome in der Molekel ist. (Mitt. K. Materialprfgs.-Amt Groß-Lichterfelde West 30. 320—48. [15/8. 1912.]

SACKUR.

Ch. Boulanger und **G. Urbain**, *Theorie des Verwitterns von Salzhydraten*. Bringt man einen krystallwasserhaltigen, isotropen Krystall bei konstanter Temp. in eine trockne, unbegrenzte Atmosphäre, so wird sich um einen krystallwasserhaltigen Kern eine verwitterte Schicht bilden. Wenn der ursprüngliche Krystall

die Oberfläche S , der krystallwasserhaltige Kern zu einer bestimmten Zeit die Oberfläche s hat, so kann man annehmen, daß die Oberfläche s mit Wasserdampf von einer Tension P gesättigt ist, die der Tension des Hydrates bei dieser Temp. entspricht. An der Oberfläche S herrscht die Tension ω , so daß die Tension π an einer Stelle im Inneren der verwitterten Schicht zwischen P und ω liegt. Da die Tension in der umgebenden Atmosphäre gleich Null ist, so beträgt die Dampfmenge dm , welche sich in der Zeit dt an der Oberfläche S entwickelt, $dm = K \cdot S \cdot \omega \cdot dt$; entsprechend ist die Dampfmenge $d\mu$, die sich an der Oberfläche s in das Innere der verwitterten Schicht hinein entwickelt, $d\mu = K \cdot s \cdot (P - \pi) dt$. π und ω hängen von der Dicke ρ der verwitterten Schicht ab. Ferner ist die Dampfmenge, welche in der Zeit dt von s nach S diffundiert, gleich $dn = bS \frac{d\omega}{d\rho} \cdot dt$, wenn die betrachtete Schicht dicht bei S gelegen ist. Außerdem ist

$d\mu = \beta \cdot s \cdot \frac{d\pi}{d\rho} \cdot dt$ und, da μ dem Volumen proportional ist, welches in der Zeit dt verwittert, so ist $a \cdot \mu = \gamma \cdot s \cdot d\rho$. Schließlich hat man noch $d\omega = \alpha \cdot [dn - dm]$. Durch Elimination von ω , π , ρ , μ u. n erhält man, wenn man mit Θ die Gesamtzeit der Verwitterung und mit m_0 den entsprechenden Substanzverlust bezeichnet und $\frac{K \cdot S \cdot P}{\Theta^{\beta/b} (\beta + 1)} = a \cdot \frac{\beta}{b} + 1 = A$ setzt, $\lg (m_0 - m_1) = \lg a + A \cdot \lg (\Theta - t)$.

Diese Gleichung wurde an der *Geschwindigkeit der Verwitterung eines Glaubersalzkrystals*, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, zu bestätigen gesucht, indem derselbe in eine trockene Atmosphäre von 39° gebracht wurde. Nach bestimmten Zeiten wurde die durch die Verwitterung bedingte Gewichtsabnahme mittels einer Mikrowage festgestellt. Die Geschwindigkeit der Verwitterung ist durch die Gleichung:

$$\lg (327 - m) = 0,433 + 1,6 \lg (19,8 - t)$$

wiedergegeben. Die beobachteten und berechneten Mengen des abgegebenen W. stimmen befriedigend überein. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 1246—49. [9/12.* 1912].) MEYER.

B. D. Kleeman, *Über den Einfluß einer Übergangsschicht einer Flüssigkeit auf ihre Oberflächenspannung*. Mathematische Unterss., die sich im Auszuge nicht wiedergeben lassen. (Philos. Magazine [6] 24. 876—85. Dez. [10/7.] 1912. London.) MEYER.

A. Batschinski, *Das Gesetz der Viscosität der Flüssigkeiten*. (Vorläufige Notiz.) Trägt man z. B. für Propyljodid die Fluidität (das Reziproke der Viscosität) einer Fl. als Funktion des spezifischen Volumens auf, so erhält man annähernd eine gerade Linie. (Physikal. Ztschr. 13. 1157. 1/12. [19/9.] 1912. Moskau. Univ.) BYK.

E. Grimsehl, *Vorgänge bei der Elektrolyse*. Benutzt man eine drahtförmige, in Glas eingeschmolzene Platinkathode bei der Elektrolyse des W., so spritzt der H_2 in einem Strahl feinsten Bläschen aus der Kathode hervor. Die Erscheinung ist von der Konzentration und Spannung abhängig und zeigt sich an einer solchen Anode erst bei höherer Spannung. Die Gasströme können magnetisch abgelenkt werden, und zwar zeigt die Ladung der Gasblasen das Vorzeichen der Elektrode, an der sie entstehen. Bei Verwendung von Wechselstrom pendeln beide Gasströme in entgegengesetzter Richtung hin und her. Die Ablenkung kann auch dazu benutzt werden, um die Gase getrennt aufzufangen. Vf. beschreibt noch zwei Verss. zur Demonstration der Konzentrationsänderung durch Elektrolyse nach der

TÖPLERSchen Schlierenmethode. (Physikal. Ztschr. 13. 1199—1202. 15/12. [5/11.] 1912. Hamburg. Physikal. Lab. d. Oberrealschule a. d. Uhlenhorst.) BYK.

Tournier, *Methode zur Messung sehr großer Widerstände*. Die Messung großer elektrischer Widerstände wird bei Anwendung der WHEATSTONESchen Brückenschaltung ungenau, u. auch bei der KOHLRAUSCHSchen Anordnung läßt sich dann die Auslöschung des Tones im Telephon sehr schwer genau feststellen. In solchen Fällen läßt sich mit Hilfe eines Quadrantelektrometers als Indicator eine Schaltungsweise angeben, die elektrolytische und andere Widerstände vom Megohm aufwärts mit erheblicher Genauigkeit messen läßt. Die Art der Schaltung muß im Original nachgesehen werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 1242—43. [9/12.* 1912].) MEYER.

C. G. Darwin, *Zu der Mitteilung des Herrn Gouy: „Über die Theorie der ionisierten Gase und das Carnotsche Prinzip“*. Nach GOUY (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 683—86; C. 1912. II. 2010) werden die entgegengesetzt geladenen Ionen eines Gases, die der Wrkg. eines horizontalen magnetischen Feldes und der senkrechten Schwere unterliegen, voneinander getrennt, u. die zu dieser Trennung notwendige Energie, die sich bei der Vereinigung der Ionen als elektrische Energie äußern kann, wird der kinetischen Wärmeenergie der Gases entnommen, was mit dem zweiten Hauptsatze der Thermodynamik im Widerspruch steht. Es wird hier nun gezeigt, daß eine solche Trennung der entgegengesetzt geladenen Gasionen nicht eintritt, und daß das CARNOTSche Prinzip keineswegs durchbrochen wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 1145—46. [2/12.* 1912].) MEYER.

Gouy, *Über die von selbst ionisierten Gase*. (Vgl. vorst. Ref.) Es wird auf die letzte Veröffentlichung GOUYs (S. 371) verwiesen, in der näher ausgeführt wurde, unter welchen Bedingungen der angebliche Widerspruch zwischen CARNOTSchem Prinzip u. kinetischer Gastheorie verschwindet. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 1464—65. [23/12.* 1912].) MEYER.

Lavoro Amaduzzi, *Die Righischen leuchtenden Massen bei einer mit Wechselspannung erzeugten Entladung*. (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 21. I. 40; C. 1912. I. 971.) Die Versuchsanordnung wird näher beschrieben. Bei allmählichem Übergang vom Atmosphärendruck zu immer geringeren Drucken trat zunächst eine allmähliche Verlängerung eines Büschels an den Elektroden ein, hierauf ein schwacher, gleichförmiger, rötlicher Schein zwischen den Elektroden und eine violette Aureole an denselben; bei etwa 14 mm Hg erscheinen rotviolette Lichtflecken, die weiterhin zu einer einzigen leuchtenden M. verschmelzen. Die Verwendung verschiedener mit verschiedenen Gasen gefüllter Röhren ergab Modifikationen in den Resultaten. Die zeitlich veränderliche Gesamterscheinung wurde mit Hilfe eines rotierenden Spiegels auseinander gezogen. Die Einw. eines genügend starken Magnetfeldes zeigt sich durch Teilung des betroffenen Fleckens in zwei Teile. Bei Kohlenelektroden tritt bei länger dauernder Entladung eine Veränderung der Leuchtfarbe in Grau ein. (Physikal. Ztschr. 13. 1202—6. 15/12. [15/10.] 1912.) BYK.

Gordon S. Fulcher, *Spektren von Entladungen niedrigen Potentials in Luft und Wasserstoff*. Das Licht, das als unmittelbare Folge des Bombardements von N₂-, H₂- und O₂-Molekülen durch Kathodenstrahlen ausgesandt wird, ist bisher nur für schnelle Strahlen von über 500 Volt Geschwindigkeit untersucht worden. Doch kann man, wie Vf. findet, auch bei sehr viel niedrigeren Potentialen leuchtende Entladungen erhalten. Bei einer Elektrodenentfernung von 5 mm und einem

Drucke der Größenordnung von 0,1 mm Hg wurden bei genügend h. Kathode leuchtende Entladungen schon bei 20 Volt für *Wasserstoff*, 27 Volt für *Luft*, 45 Volt für *Sauerstoff* erhalten; die Entladungsstromstärke betrug dabei 0,04 Amp. Um Licht zu erhalten, das für die spektroskopische Analyse hinreichend intensiv war, wurde nicht von vorn herein ein so niedriges Entladungspotential angewandt, das nur wenige langsame Strahlen ergibt, sondern ein höheres, das viel schnelle Strahlen erzeugt; diese wurden dann hinter der Anode durch ein verzögerndes Potential hinreichend verlangsamt. Bei Luft nimmt, wie ein aufgenommenes Spektrogramm zeigt, die Intensität der durch die Kathodenstrahlen erzeugten negativen N_2 -Banden mit abnehmendem Potential stark ab, während die positiven Banden sogar absolut stärker werden. Das Licht, das von dem Raume zwischen den Elektroden in der Entladungskammer ausgeht, zeigt ein ähnliches Verhalten. GEHRCKE und SELIGER haben Farbenänderungen des Kathodenstrahllichts beschrieben, die im Verein mit des Vfs. Verss. lehren, daß die Änderung von Bläulich in Rötlich einer Abnahme der relativen Intensität der negativen N_2 -Banden entspricht. Der von diesen beobachtete Wert der zur Luminescenzerregung erforderlichen Mindestenergie stimmt gut mit dem Mindestwert des Entladungspotentials von 27 Volt überein. Gleiches gilt für H_2 . Die zwischen den Bandenspektren des N_2 und der Energie der erregenden Strahlen gefundenen Beziehungen lassen sich zum Teil durch eine Theorie von J. J. THOMSON über geschichtete Entladungen (Philos. Magazine [6] 18. 441; C. 1909. II. 1616) deuten. Bei Wasserstoff waren die Erscheinungen denen bei Luft im ganzen sehr ähnlich. Das Spektrum für die niedrigen Spannungen ist hier einfacher als für die höheren; die stärksten Linien sind mit einer Regelmäßigkeit angeordnet, die Banden vermuten läßt. Der Vergleich bezüglich des Einflusses des Entladungspotentials schließt sich an Beobachtungen von DUFOUR (Ann. Chim. et Phys. [8] 9. 416; C. 1907. I. 323), besonders über den Zeemaneffekt im H_2 -Spektrum, an. Die Linien zerfallen in zwei Gruppen, von denen die erste alle Linien enthält, die in beiden Spektren gleich intensiv sind, die zweite diejenigen, die im Spektrum der Entladung bei niedrigerem Potential verhältnismäßig viel schwächer sind; hierhin gehören alle Linien, die einen Zeemaneffekt zeigen. In Sauerstoff bestand das Spektrum bei einem Entladungspotential von 75 Volt hauptsächlich aus den negativen Banden in Rot und Gelb; aber Funken und Serienlinien waren ebenfalls vorhanden. Bei Herabsetzung des Potentials auf 45 Volt verschwanden die negativen Banden, und an ihre Stelle traten CO-Banden. (Physikal. Ztschr. 13. 1137—42. 1/12. [22/10.] 1912. Madison.) BYK.

C. W. Heaps, *Die Wirkung magnetischer Felder auf den Widerstand. II.* (Vgl. Philos. Magazine [6] 22. 900; C. 1912. I. 466.) Ein transversales Magnetfeld verursacht bei para- und diamagnetischen Metallen eine größere Zunahme des Widerstandes als ein longitudinales Feld. Für geringe magnetisierende Kräfte ist die Zunahme dem Quadrat der Feldstärke proportional. Krystalle von *Bleisulfid* verhalten sich im magnetischen Felde wie ein isotropes para- oder diamagnetisches Metall. Der Widerstand von *Eisenpyriten* wird durch ein Magnetfeld nicht beeinflusst; wenn überhaupt eine Einw. vorhanden ist, muß sie geringer als $2 \cdot 10^{-5}$ pro Ohm für ein Feld von 10000 sein. Der Widerstand von *Molybdänit* nimmt ab, einerlei, in welcher Richtung die magnetisierende Kraft wirkt; dies Verhalten ist identisch mit der Abnahme des Widerstandes der *Heuslerschen Legierung* im longitudinalen Feld. — Der Einfluß eines Magnetfeldes auf den Widerstand von *Magnetit* ist derart, daß man auf eine sehr komplexe innere Struktur dieses Minerals schließen muß. Der Magnetit besitzt verschiedene Eigenschaften längs verschiedener Achsen, selbst dann, wenn er magnetisierenden Kräften unterworfen ist, die größer sind, als es zur Erzielung der Sättigung nötig ist. Für Felder

>4—5000 sind dR/R und H , nachdem die Magnetisierung ein Maximum erreicht hat, stets durch eine lineare Beziehung miteinander verknüpft. Dies scheint für alle untersuchten Stoffe zu gelten, wenn nur das angewandte Feld stark genug ist. (Philos. Magazine [6] 24. 813—19. Dezember 1912. Princeton, N. J. Univ. PALMER Phys. Lab.)

BUGGE.

E. Bouty, *Versuch zur Ermittlung der dielektrischen Kohäsion eines seltenen Gases mit kleinen Substanzmengen.* (Vgl. Ann. Chim. et Phys. [8] 23. 5; C. 1911. II. 348.) Zur genauen Messung der dielektrischen Kohäsion eines seltenen Gases sind 200—250 ccm Gas nötig. Es ist dem Vf. gelungen, die von ihm früher benutzte Methode so auszuarbeiten, daß sie eine Best. der dielektrischen Kohäsion eines seltenen Gases mit Mengen von nur 5—6 ccm Gas gestattet. Die neue Methode besteht im wesentlichen in der Verwendung eines kleineren Gasballons im Kondensatorfeld und in der Benutzung einer empirischen Formel, welche den Wert der scheinbaren, d. h. mit dem kleiner dimensionierten App. gefundenen dielektrischen Kohäsion mit dem entsprechenden wirklichen Wert dieser Größe verbindet. Die Methode ist wertvoll für die Verfolgung der verschiedenen Phasen der Reinigung eines seltenen Gases und für die rohe Best. der Zus. eines Gemisches von zwei bekannten Gasen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 1207—8. [9/12.* 1912.]

BUGGE.

S. D. Wicksell, *Über die Gasgleichung.* In der VAN DER WAALSSchen Zustandsgleichung $\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$ sind die Konstanten a u. b sowohl von der Temp. wie auch vom Druck abhängig. Unter der Annahme, daß a und b Funktionen nur der Temp. sind, läßt sich die Zustandsgleichung mittels Entwicklung in unendliche Reihen umformen, so daß a und b diskutiert werden können. Setzt man $a \frac{T_0}{T} = \alpha$, $\frac{1}{v} = x$ und $P \frac{T_0}{T} = y$, so lautet die Zustandsgleichung:

$$y(1 - bx) = x - \alpha x^2 - \alpha b x^3.$$

Führt man dann noch $\alpha - b = \Phi$ ein, so erhält man durch Entw. nach Reihen:

$$x = y[1 + \Phi y + (2\Phi^2 - b^2)y^2 + (5\Phi^3 - 5b^2\Phi - b^3)y^3 + (14\Phi^4 - 21\Phi^2 b^2 - 6b^3\Phi + 2b^4)y^4 + \dots], \text{ bzw. :}$$

$$P \cdot v = \frac{T}{T_0} \left[1 - \frac{T_0}{T} \Phi P - \left(\frac{T_0}{T}\right)^2 (\Phi^2 - b^2) P^2 - \left(\frac{T_0}{T}\right)^3 (2\Phi^3 - 3\Phi b^2 - b^3) P^3 - \left(\frac{T_0}{T}\right)^4 (5\Phi^4 - 10\Phi^2 b^2 - 4\Phi b^3 + b^4) P^4 - \dots \right]$$

Für Kohlendioxyd, dessen Konstanten bei 0° $a = 0,011$ und $b = 0,003$ sind, erhält man so die Gleichung $P \cdot v = 1 - 0,003 P - 0,00005 P^2 - 0,000003 P^3$. Für Äthylen, dessen Konstanten bei 20° $a = 0,00786$ und $0,0024$ sind, lautet die Gleichung $P \cdot v = 1,073 - 0,0050 P - 0,000017 P^2 - 0,00000011 P^3$.

Auch der Ausdehnungskoeffizient k_P , definiert durch $\frac{dv}{v} = k_P \cdot dT$, läßt sich durch Reihenentw. ausdrücken. Vernachlässigt man dann bei niedrigen Drucken die höheren Potenzen von P , so erhält man:

$$k_P = \frac{1}{T_0} \left[1 + P \left(\frac{T_0^2}{T^2} \cdot a - b \right) \right],$$

woraus sich unter der Annahme, daß a u. b mit P nicht variieren, die Gleichung

$$A = \frac{k_{TP_1} T_0 - 1}{k_{TP_2} \cdot T - 1} = \frac{P_1}{P_2} \text{ ergibt. Für Kohlendioxyd und Luft war die Überein-}$$

stimmung zwischen den gefundenen und berechneten Werten bei kleinen Drucken befriedigend.

Die Gleichung für $P \cdot v$ geht bei niedrigen Drucken unter Vernachlässigung der Potenzen von P über in $P \cdot v = \frac{T}{T_0} - \Phi P$, und durch Vereinigung mit der Gleichung für k_P erhält man:

$$a = \frac{k_P \cdot T_0 - 1 - \left(\frac{T}{T_0} - P \right)}{(T_0^2 - T_0 \cdot T + T^2) \cdot P} T^2, \quad b = \frac{T_0 \cdot T (k_P T_0 - 1) - \left(\frac{T}{T_0} - P \right) T_0^2 + T^2}{(T_0^2 - T_0 \cdot T + T^2) \cdot P}$$

Betrachtet man a und b als Konstante, so erhält man für $T = T_0$, $a = k_{0P} \cdot T_0 - 1 - (1 - v_0')$ und $b = k_{0P} \cdot T_0 - 1 - 2(1 - v_0')$, wo v_0' das Volumen eines Grammmoleküls des Gases bei 5° und 1 Atm. ist. Aus den beiden Gleichungen ergibt sich schließlich $a - b = 1 - v_0'$. Für Kohlendioxyd ist $1 - v_0' = 0,0081$, während $a - b = 0,0134 - 0,0054 = 0,0080$ ist. (Philos. Magazine [6] 24. 869-76. Dez. 1912. Lund.) MEYER.

G. Preuner und I. Brockmüller, *Gasdruckmessungen mit Spiralmanometer aus Quarzglas. Isothermen von Selen, Schwefel, Arsen, Phosphor; Dissoziation des Kupfersulfids und des Selenwasserstoffs.* Zunächst wurde das schon früher von PREUNER und SCHUPP (Ztschr. f. physik. Ch. 68. 129; C. 1910. I. 798) zur Best. der Dissoziationsisotherme des S benutzte Spiralmanometer aus Quarzglas abgeändert, um den Fehler auszuschalten, der in der Veränderlichkeit der Nullage der Spirale zu suchen war. Dann wurde der Dissoziationsverlauf des gasförmigen Selens, Schwefels, Phosphors u. Arsens im Druckbereich 20-1200 mm untersucht. Beim Selen ergibt die Best. der Isothermen für 550, 600, 650, 700, 750 u. 800° die Dissoziation $Se_3 = 3Se_2$. Moleküle Se_3 treten wahrscheinlich bei tieferen Temp. auf, Se_2 -Moleküle erst bei höheren Temp. Die auf Grund der berechneten Gleichgewichtskonstanten und der Wärmetönung ermittelten Isothermen fallen mit den beobachteten fast zusammen. Für die Wärmetönung werden fünf genügend übereinstimmende Werte erhalten: 55500-56400.

Die Unters. des Schwefels bei Temp. bis 800° führte zu denselben Resultaten, wie die Arbeit von PREUNER u. SCHUPP, da sich die inzwischen beseitigte Fehlerquelle erst oberhalb 800° stark bemerkbar machte. Das Schwefelgas besteht aus S_8 -, S_6 -, S_2 - u. S_1 -Molekülen. Die Anwendbarkeit der Dissoziationskonstanten des S-Gases wurde für die Dissoziation des H_2S u. den Zerfall des Cuprisulfids gezeigt. Bei den Isothermen des Phosphors und Arsens für 800, 900, 1000, 1100 und 1200° zeigten sich größere experimentelle Schwierigkeiten. Der Dissoziationsverlauf entspricht der gleichzeitigen Existenz von P_4 -, P_2 - und P_1 -, bzw. As_4 -, As_2 - und As_1 -Molekülen. Die berechneten Gleichgewichtskonstanten für den Zerfall $P_4 = 2P_2$ und $P_2 = 2P_1$, bzw. $As_4 = 2As_2$, $As_2 = 2As_1$ und die im Original mitgeteilten Wärmetönungen können aber nur als Orientierungswerte gelten. (Ztschr. f. physik. Ch. 81. 129-70. 1/11. [5/6.] 1912.) LEIMBACH.

Jun Ishiwara, *Das photochemische Gesetz und die molekulare Theorie der Strahlung.* Erweitert man die photochemische Hypothese von EINSTEIN (Ann. der Physik [4] 37. 832; C. 1912. I. 1533) dadurch, daß es von den photochemischen Zerfall- und Wiedervereinigungsprozessen mehrere gibt und ihnen Energiebeträge entsprechen, die zwar verschieden, aber stets ganze Vielfache von $h\nu$ sind, so erhält man statt des WIENSchen Gesetzes der Energieverteilung auf dem von EINSTEIN betretenen Wege das allgemeinere von PLANCK. Als eigenen Ausgangspunkt wählt

Vf. die Annahme, daß die Strahlung auch außerhalb des Atoms aus Quanten bestehe, denen er je 6 Freiheitsgrade wie einem starren Körper zuschreibt. Jedesmal, wenn ein solches Strahlungsmolekül von einem ponderablen Molekül aufgenommen wird, verschwinden seine Freiheitsgrade; aber gleichzeitig wird ein wägbares Molekül, Atom oder Elektron abgespalten, das die verlorenen Freiheitsgrade neu erwirbt. Vf. nennt diese Hypothese diejenige der Erhaltung der elementaren *Freiheitsgrade*. Ein Teil der Energie des Strahlungsmoleküls soll dabei als lebendige Kraft auf die abgelösten wägbaren Partikel übergehen können. Diese zeigt sich bei der photochemischen Wrkg. als die damit verbundene thermische Absorption. Die Annahme wird benutzt, um die photochemische Ausbeute bei der Ozonisierung des O₂ nach WARBURG experimentell (46%) zu berechnen. Vf. findet theoretisch 43,8%. Doch ist auf dieses Resultat nicht all zu viel Wert zu legen, da die Natur der bei diesem Vers. benutzten Strahlung nicht hinreichend bekannt ist. Vf. wendet seine Theorie noch auf die Umwandlung beliebiger Strahlung in schwarze durch ein absorbierendes Gas an. (Physikal. Ztschr. 13. 1142—51. 1/12. [10/10.] 1912. München.) BYK.

M. Volmer, *Die Emission negativer Korpuskularstrahlen durch gewisse vorbestrahlte Salze*. Nach MCLENNAN zeigen einige Salze, die mit Kathodenstrahlen oder ultraviolettem Licht vorbestrahlt sind, vorübergehend radioaktive Eigenschaften (Philos. Magazine 1902. 195). Nach den Verss. von HENRIOT (Ann. Chim. et Phys. [8] 25. 377; C. 1912. I. 1879) soll dagegen nur eine Aufladung durch Influenz eintreten. Der Vf. hat die Verss. dieser beiden Forscher nachgeprüft und erweitert, und konnte feststellen, daß die bestrahlten Salze tatsächlich die Fähigkeit der Elektronenemission im Sinne von MCLENNAN durch die Bestrahlung erhalten. Zur Erklärung wird angenommen, daß die Bestrahlung zu einer teilweisen Zers. des Salzes führt, und daß die Wiedervereinigung unter Aussendung einer Reaktionsstrahlung (HABER-JUST) vor sich geht. (Ztschr. f. Elektrochem. 18. 1086—90. 1/12. [5/11.] 1912. Leipzig. Physik.-chem. Inst. d. Univ.) SACKUR.

J. A. Gray, *Eine Bemerkung zur Absorption der β -Strahlen*. (Vgl. Proc. Royal Soc. London, Serie A. 86. 513; C. 1912. II. 676.) Verschiedene Forscher (WILSON, CROWTHER u. a.) haben gezeigt, daß einer der Hauptfaktoren bei der *Absorption der β -Strahlen* der Geschwindigkeitsverlust dieser Strahlen beim Durchgang durch Materie ist. Daraus folgt, daß β -Strahlen von bestimmter Geschwindigkeit eine „maximale Reichweite“ haben müssen, und daß ein exponentiales Absorptionsgesetz für β -Strahlen nur angenäherte Gültigkeit haben kann. Verschiedene Verss. des Vfs. mit β -Strahlen aus Radium E bestätigen diese Anschauung. (Proc. Royal Soc. London, Serie A. 87. 487—89. 13/12. [21/11.*] 1912. Manchester. Univ.) BUGGE.

J. A. Gray, *Die Ähnlichkeit in der Natur der X-Strahlen und der primären γ -Strahlen*. Vf. schließt aus Absorptionsverss., daß die Absorption von X-Strahlen sich nicht fundamental von der Absorption von γ -Strahlen unterscheidet. Die primären γ -Strahlen von Radium E erregen die charakteristischen Strahlungen von Silber, Zinn, Barium, Cer, Praseodym und Neodym, was ebenfalls für die Ähnlichkeit der Natur von X-Strahlen und γ -Strahlen spricht. Auch die Streuung der primären γ -Strahlen aus Ra E hat anscheinend den gleichen Charakter und die gleiche Größe wie die der gewöhnlichen X-Strahlen. (Proc. Royal Soc. London, Serie A. 87. 489—501. 13/12. [21/11.*] 1912. Manchester. Univ.) BUGGE.

R. T. Beatty, *Die direkte Erzeugung charakteristischer X-Strahlungen durch Kathodenteilchen*. Verschiedene Elemente werden durch X-Strahlen von genügendem

Durchdringungsvermögen zur Emission von *charakteristischen X-Strahlungen* veranlaßt. Ebenso kann z. B. Kupfer, wenn es als Antikathode in einer X-Strahlerröhre verwendet wird, eine Quelle intensiver charakteristischer Strahlung werden. BARKLA und SADLER erklärten diese Erscheinung durch die Annahme (vgl. Philos. Magazine [6] 17. 739; C. 1909. II. 98), daß die auf das Cu treffenden Kathodenstrahlen zunächst X-Strahlen erzeugten, welche zum Teil in das Metall eindringen und so die charakteristische Kupferstrahlung hervorriefen. Nach dieser Anschauung würde es sich also um eine indirekte Erzeugung charakteristischer Strahlung durch Kathodenstrahlen handeln. Der Vf. zeigt, daß *Kathodenstrahlen* den erwähnten Effekt in der Hauptsache direkt zustande bringen, und daß der von BARKLA und SADLER angenommene indirekte Mechanismus der Erscheinung nur in geringem Umfang in Betracht kommt. Direkter und indirekter Effekt verlaufen gleichzeitig und unabhängig voneinander, sobald die Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen einen bestimmten Wert erreicht. (Proc. Royal Soc. London, Serie A. 87. 511—18. 13/12. [5/12.*] 1912. Cambridge. Univ.)

BUGGE.

Franz Aigner und Ludwig Flamm, *Analyse von Abklingungskurven*. Bei radioaktiven Messungen u. gedämpften Schwingungen treten komplexe Abklingungskurven auf, aus deren Messung man die Konstanten der einzelnen darin enthaltenen Abklingungen bestimmen muß. Vf. geben hierzu ein rein mathematisches Verf. an, das sie auf einige Beispiele aus der Literatur der Radioaktivität anwenden. Speziell wird noch der Fall behandelt, daß auch die Anzahl der vorhandenen Abklingungen zunächst unbekannt ist. (Physikal. Ztschr. 13. 1151—55; S. W. Mathem.-Naturw. Klasse 121. IIa. Oktober. 1/12. [8/11.] 1912. Wien. Physik. Lab. d. Techn. Hochschule.)

BYK.

K. W. Fritz Kohlrausch, *Über die in der Atmosphäre suspendierten, festen, radioaktiven Zerfallsprodukte*. Vf. diskutiert zwei Bedenken gegen die üblichen Messungsmethoden der atmosphärischen, festen Zerfallsprodd. Erstens ist an der Berechnung des Absolutgehaltes der Luft an Ra A-Partikeln eine nicht unwesentliche Korrektur anzubringen; der zweite Einwand betrifft die Best. des Anteils, den die in der Atmosphäre suspendierten Zerfallsprodd. des Thoriums an der Ionisation der Freiluft haben. (Physikal. Ztschr. 13. 1193—99. 15/12. [15/11.] 1912. Wien. II. Physik. Inst. d. Univ.)

BYK.

Walter Knoche, *Hoher Wert der induzierten Aktivität und der Leitfähigkeit in der Kordillere von Las Condes*. Der Abfall der Aktivität weist auf reine Ra-Induktion hin. Die hohe Ionendichte ist, abgesehen von der natürlichen Zunahme mit der Höhe, wohl auch der Aktivierung der Atmosphäre durch die Ionenstrahlung zu verdanken. (Physikal. Ztschr. 13. 1221—22. 15/12. [15/9.] 1912.)

BYK.

Lüppo-Cramer, *Neue Untersuchungen zur Theorie der photographischen Vorgänge*. (Vgl. Photographische Korrespondenz 1912. 262. 310.) Es war nach den früheren Unterss. des Vfs. anzunehmen, daß bei der Umwandlung des latenten Bildes auf AgCl in AgBr u. AgJ eine Bloßlegung der Ag-Keime eintritt. Diese äußert sich auch, wie Vf. nunmehr findet, in einer geringeren Resistenz gegen Oxydationsmittel, z. B. Chromsäure. AgBr vermag Br₂ zu adsorbieren. Das letztere ist in diesem Zustand nur schwierig durch Entwickler reduzierbar; dieser Umstand ist für die Theorie der Solarisation von Bedeutung. Die bloße gleichmäßige Verlangsamung des Entwicklungsprozesses führt nicht zu einer wesentlich veränderten topographischen Verteilung des reduzierten Ag im Negativ und damit zu einer härteren Gradationsskala. Vielmehr ist für diesen Zweck durchaus die

charakteristisch verzögernde Wrkg. der Bromide erforderlich, welche relativ viel mehr die Entw. der schwächer belichteten Bildteile zurückhalten als die der Lichter, und die dadurch dem Entwickler die Gelegenheit geben, zuerst die Tiefenwrkg. in den Lichtern zu vollenden, ehe die schwächer belichteten Bildteile zu einer erheblichen Deckung gelangen. Vf. erwähnt einige Eigentümlichkeiten bei der Uranverstärkung, unter anderem eine Umkehrungserscheinung in den Anfangsstadien der Verstärkung. Die oben erwähnte Keimblölegung findet auch beim Baden belichteter Ag-Cl-Platten in Erythrosin oder Rose Bengale statt, was auf eine geringe Verunreinigung dieser Farbstoffe mit KJ zurückgeführt wird. (Photographische Korrespondenz 1912. 355—61. 383—88. 440—42. 4/12. 1912. Frankfurt a. M. Wissenschaftl. Lab. der Dr. C. SCHLEUSZNERschen Akt.-Ges. Sep. vom Vf.)

BYK.

Lüppo-Cramer, *Über die sogen. physikalische Entwicklung mit dem „Hydra“-Entwickler.* (Vgl. Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 9. 290; C. 1912. I. 972.) Die Entw. der Hydraplatte, bei der durch halogenabsorbierende Agenzien in der Hg-Br-Schicht die Polarisierung verhindert wird, mittels Phenylhydrazinbisulfit ist eine „Kornoberflächenentw.“ im Sinne der zitierten Arbeit. (Die photographische Industrie 1912. Heft 39. 4/12. [25/9.] 1912. Frankfurt a/M. Wissenschaftl. Lab. der Dr. C. SCHLEUSZNER-Akt.-Ges. Sep. v. Vf.)

BYK.

Lüppo-Cramer, *Über die Beschleunigung der Entwicklung durch Terpentinöl.* Nach WOLF u. LENARD (EDERS Jahrb. d. Photographie 1891. 287) wird die Entw. mittels Hydrochinon stark durch Zusatz von Terpentinöl beschleunigt. In Wahrheit liegt nach dem Vf. eine gleichmäßige Verschleierung vor, die auf einen Ozongehalt des Terpentinöles zurückzuführen ist. (Die photographische Industrie 1912. Nr. 36. 4/12. 1912. Frankfurt a/M. Wissenschaftl. Lab. der Dr. C. SCHLEUSZNER-Akt.-Ges. Sep. v. Vf.)

BYK.

Ch. Féry und M. Drecq, *Über das Diffusionsvermögen von Platinschwarz und über den Koeffizienten des Stefanschen Gesetzes.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 590; C. 1911. I. 1401.) Bei den neueren Messungen von strahlender Energie verwendet man an Stelle des früher benutzten Lampenrußes meist Platinschwarz. Die Vff. untersuchten, wie weit dieser Körper als Integralreceptor Anwendung finden kann. Der Absorptionskoeffizient von Platinschwarz wurde zu 0,82 (Mittelwert aus Messungen zwischen 1250 und 1432° absol.) gefunden; Platinschwarz ist also für absolute Strahlungsmessungen dem Lampenruß nicht überlegen. — Eine Best. des Koeffizienten a des STEFANSchen Gesetzes führte zu dem Wert 1,97; hieraus folgt $\sigma = \pi \cdot a = 6,20 \cdot 10^{-12}$ Watt/qcm Grad⁻⁴. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 1239—41. [9/12.* 1912].)

BUGGE.

Georges Moreau, *Untersuchungen über die Masse und die Beweglichkeit des positiven Ions einer Flamme.* Über die wichtigsten Resultate dieser Arbeit ist schon früher berichtet worden; vgl. Le Radium 9. 273; C. 1912. II. 1606. Nachgetragen sei, daß der Vf. eine Formel ableitet, welche den Zusammenhang zwischen der Temp. und der Beweglichkeit, bezw. der M. des positiven Ions einer verdampfenden Salz enthaltenden Flamme wiedergibt. Diese Formel zeigt für das Bereich von 288—1400° gute Übereinstimmung mit den vom Vf. und von anderen Forschern erhaltenen experimentellen Daten. (Ann. Chim. et Phys. [8] 27. 543—59. Dezember 1912.)

BUGGE.

A. Cotton, *Über die optischen Eigenschaften einer Flüssigkeit, welche der gleichzeitigen Wirkung eines elektrischen und eines magnetischen Feldes unterworfen ist,*

und über die molekulare Symmetrie. Es werden Betrachtungen über die optischen Eigenschaften von Fl. angestellt, die der gleichzeitigen Wrkg. eines magnetischen und elektrostatischen Feldes unterliegen. Diese Eigenschaften dürften wahrscheinlich andere sein, als sich durch Superposition der Eigenschaften ergibt, die die Fl. bei der gesonderten Einw. eines magnetischen (*magnetische Doppelbrechung*) und eines elektrostatischen Feldes (*elektrische Doppelbrechung, Kerr'sches Phänomen*) aufweisen. Es folgen dann noch einige Bemerkungen über die molekulare Anordnung und die Symmetrie in solchen Kraftfeldern. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 1232—34. [9/12* 1912].) MEYER.

F. Schwerts, *Experimentelle Untersuchungen über die magnetische Drehung der binären Mischungen*. Es hatte sich früher (S. 211 und 374) ergeben, daß die „Refraktionskonstante“ A , das Verhältnis der Änderungen der D. u. des Refraktionsindex binärer fl. Gemische eine charakteristische und in vielen Fällen auch eine inconstante Größe ist. Im Anschluß an eine frühere Unters. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1910. 850; C. 1911. I. 1783) wird hier eine analoge Beziehung, die „Rotationskonstante“ Z , als das Verhältnis zwischen der Änderung der magnetischen Rotation und D. binärer Mischungen von Fl. mit der Konzentration aufgestellt. Für eine Anzahl untersuchter binärer Systeme: *Essigsäure, Isobuttersäure, Isovaleriansäure, Isobutylalkohol und Äthylnitrat mit Schwefelkohlenstoff*, ferner *Methyl-, Äthyl-, n-Propylalkohol, Acetaldehyd, Aceton, Ameisen-, Essig-, Propion-, Butter-, Lävulinsäure, Isobutylamin, Nitroform, Isonitrosoaceton mit Wasser, Tetrachlorkohlenstoff mit Essigsäure, Chloroform mit Aceton und Isobutylamin mit Äthylalkohol* erwies sich Z als genügend unabhängig von dem Mischungsverhältnis der Bestandteile. Der Wert von Z wird kleiner, wenn man zu kürzeren Wellenlängen übergeht. Für jedes binäre System ist Z eine charakteristische Größe, die einigen allgemeinen Gesetzen folgt. Mischt man mit demselben Bestandteile verschiedene Glieder einer homologen organischen Reihe, so nimmt Z mit steigendem Mol.-Gew. ab. In alkoh. Lsgg. ist Z viel größer als in wss., während sie in den CS_2 -haltigen Lsgg. drei- bis sechsmal kleiner sind. Ein Vergleich der wss. und der CS_2 -Lsgg. zeigt außerdem, daß die allgemeinen Gesetze dieselben bleiben, wenn sich die binäre Mischung unter Kontraktion oder unter Dilatation bildet. Ist eine Mischung elektrolytisch dissoziiert, so wächst Z mit der Verdünnung, d. h. mit der Dissoziation.

Zwischen der Refraktionskonstanten A und der Rotationskonstanten Z besteht ein Unterschied, da der absol. Wert von Z immer geringer ist als der von A . Ob zwischen A und Z irgend welche anderen Beziehungen bestehen, konnte bisher nicht nachgewiesen werden. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1912. 719—52. 9/11. [September] 1912. London u. Lüttich.) MEYER.

Ernst Deussen, *Berichtigung zu meinen beiden Mitteilungen über Rotationsdispersion*. Vf. teilt mit, daß TSCHUGAJEW mit seiner Richtigstellung (S. 374) bezüglich der Wellenlänge des vom Vf. bei seinen Arbeiten (Journ. f. prakt. Ch. [2] 85. 484; 86. 425; C. 1912. II. 32. 1728) benutzten Lichtes im Recht sei. Vf. ist aber nach wie vor überzeugt, daß er als erster nachgewiesen habe, wie man die Reinheit einer optisch-aktiven Substanz erkennen könne. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 87. 96. 20/12. 1912.) POSNER.

A. Righi, *Ein neuer Versuch über die ionomagnetischen Drehungen*. (Vgl. Physikal. Ztschr. 13. 873; Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 21. II. 311; Philos. Magazine [6] 24. 804; C. 1912. II. 1253. 1601. 1891.) Die Empfindlichkeit der Versuchsanordnung läßt sich bedeutend erhöhen, wenn man den rotierenden Teil als Elektrode ausbildet und dadurch die Ionen gleichen Vorzeichens von ihm entfernt.

Zwei Modifikationen des Vers. werden angegeben, von denen eine mit Coconfaden als Aufhängung sich mehr zur qualitativen Demonstration der Drehungen, die andere mit tordierbarem Metallfaden mehr zu Messungen eignet. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 1214—16. 9/12. 1912.)
BYK.

F. Berger und J. Koenigsberger, *Das elektrische Verhalten einiger Dämpfe mit Bandenabsorption*. Nach KOENIGSBERGER soll das Auftreten von Bandenspektren in Gasen an reversible chemische Dissoziation derselben geknüpft sein. Um zu prüfen, ob die Träger der Bandenspektren und der Bandenfluoreszenz etwa freie Ionen oder Elektronen sind, untersuchen Vf. das Leitvermögen von gut getrocknetem Brom und Stickstoffdioxyd in einer Röhre, die innen mit Paraffin als Isolator ausgekleidet war. In Br₂ war weder ohne, noch mit Belichtung durch Bogenlampe eine Aufladung des Elektroskops wahrnehmbar; NO₂ zeigte mehrfach geringe Eigenionisation, die durch Licht nicht vermehrt werden konnte und von einem schwachen Gehalt des zur Bereitung verwendeten Bleinitrats an radioaktiven Körpern herrührte. Die obige Vermutung hat sich daher nicht bestätigt. Die aus den Verss. resultierende obere Grenze für die Zahl der ionisierten Teilchen beträgt 1 Ion auf 10¹⁵ Moleküle, was nach Verss. von HEUBUNG (Ann. der Physik [4] 36. 153; C. 1911. II. 1510) über magnetische Drehung der Polarisationssebene für die notwendige Anzahl der optischen Träger lange nicht genügen würde. (Physikal. Ztschr. 13. 1198—99. 15/12. [5/11.] 1912. Freiburg i/Br. Physikal. Inst. d. Univ.)
BYK.

Lucien de la Rive, *Über den longitudinalen Zeemaneffekt*. Der Vf. zeigt, daß man die magnetische Drehung der Polarisationssebene erklären kann, ohne die Zirkularpolarisation in Betracht ziehen zu müssen. Für die Schwingungen des natürlichen Lichtes ist die Annahme zweier elliptisch polarisierter Strahlen der Annahme zweier rechtwinklig polarisierter Strahlen vorzuziehen, da erstere im Einklang mit dem Zeemaneffekt steht. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 34. 489 bis 521. 15/12. 1912.)
BUGGE.

W. Nernst, *Zur neueren Entwicklung der Thermodynamik*. Der Vortragende faßt in möglichst populärer Darst. die neueren Forschungen zusammen, mit besonderer Berücksichtigung der Beziehungen zwischen Arbeitsleistung u. chemischer Energie, wie sie durch sein Wärmetheorem festgesetzt wurden, sowie einiger kosmischer Anwendungen. Zum Schluß schlägt er für den dritten Wärmesatz die folgende Fassung vor: Es ist unmöglich, eine Vorrichtung zu ersinnen, durch die ein Körper völlig der Wärme beraubt, d. h. bis zum absoluten Nullpunkt abgekühlt werden kann. (Naturw. Rundschau 27. 569—73. 7/11. 586—88. 14/11. 1912. Votr. Naturforschervers. Münster [20/9.* 1912].)
SACKUR.

H. Sieveking, *Zur neueren Entwicklung der Thermodynamik*. Im wesentlichen die kurze Wiedergabe des Inhalts der Vorträge, welche NERNST auf der Versammlung deutscher Naturforscher u. Ärzte in Münster i. W. über das Thema gehalten hat (vgl. vorst. Ref.). (Journ. f. Gasbeleuchtung 55. 1174—76. 30/11. 1912.)
LEIMBACH.

Hugo Masing, *Über die Verdampfungswärme von Gemischen*. Aus den PLANCKschen Gleichgewichtsbedingungen für ein dampfförmig-flüssiges System, in dem n Komponenten in zwei Phasen verteilt sind, wird der Ausdruck für die Verdampfungswärme des Gemisches abgeleitet und damit die Verdampfungswärmen der Gemische von Äthyl- und Propylalkohol mit Wasser berechnet. (Ztschr. f. physik. Ch. 81. 223—45. 1/11. [5/7.] 1912. St. Petersburg. Lab. der Akziseverwaltung.)
LEIMBACH.

W. P. Jorissen, *Etwas über die Hydratationswärme*. (Ztschr. f. physik. Ch. 81. 333—38. 22/11. 1912. — C. 1912. II. 226.) LEIMBACH.

W. Nernst und F. A. Lindemann, *Untersuchungen über die spezifischen Wärmen*. VI. (V. vgl. Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1911. 494; C. 1911. II. 1304.) *Berechnung von Atomwärmen*. Die Formel von DEBYE (S. 212) scheint einen großen Fortschritt darzustellen, da sie nach den Berechnungen dieses Forschers die Tatsachen ebensogut wiedergibt, wie die frühere von NERNST-LINDEMANN und außerdem eine theoretische Bedeutung besitzt. Weitere Rechnungen an Al, Cu, Ag und Diamant beweisen, daß die neue Formel besonders bei tiefen Temperaturen mit der Erfahrung sogar besser stimmt wie die alte. Dasselbe ist der Fall für NaCl und KCl, bei denen die Schwingungszahl ν aus optischen Messungen bekannt ist. Die optisch wirksamen Schwingungen scheinen also mit der oberen Grenze des von DEBYE angenommenen kontinuierlichen Spektrums zusammenzufallen.

Demnach kann man die Vermutung aussprechen, daß alle Stoffe, die der DEBYE'schen Formel folgen, einatomig sind, bezw. daß bei diesen die einzelnen Atome die Raumpunkte des Krystallgitters bilden, während die mehratomigen Stoffe, z. B. Graphit und Schwefel, deren spezifische Wärmen sich nicht durch eine einstantige Formel darstellen lassen, mehratomig sind. Bei NaCl und KCl kann man annehmen, daß die Ionen getrennt an den Gitterpunkten schwingen, u. zwar mit angenähert gleicher Schwingungszahl. (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1912. 1160—71. [5/12.* 1912.]) SACKUR.

W. Nernst, *Untersuchungen über die spezifische Wärme*. VII. *Zur Berechnung chemischer Affinitäten*. (Vgl. vorsteh. Ref.) Da die spezifischen Wärmen der festen Stoffe nach der Formel von DEBYE etwas weniger steil abfallen als nach der früher vom Vf. angenommenen Formel, so müssen auch die zur Berechnung der Affinität aufgestellten Formeln etwas korrigiert werden. Der Vf. führt die notwendigen Rechnungen aus u. findet hierbei, daß die Abweichungen gegen die alten Formeln meist recht geringfügig sind. Dies wird ausführlich an dem von FISCHER bearbeiteten Beispiel der AgJ-Bildung gezeigt (Ztschr. f. anorg. Ch. 50. 41; C. 1912. I. 1813). In einem Anhang werden einige Tabellen mitgeteilt, die die Differenzen zwischen den alten und den neuen Formeln zu berechnen gestatten. (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1912. 1172—76. [5/12.* 1912.]) SACKUR.

O. Hauser, *Sauerstoffübertragende Wirkungen des Magnesiumions*. Der Vf. berichtet über Beobachtungen und Verss., welche ergaben, daß das *Magnesiumion* ganz allgemein Rkk., die unter *Sauerstoffaufnahme* oder *-abgabe* verlaufen, merklich katalytisch beeinflusst. (Chem.-Ztg. 37. 58. 14/1. Technol. Inst. der Univ. Berlin.) JUNG.

Jean Meunier, *Über neue Formen von wirbelnder Gasverbrennung und über ihre wahrscheinliche Analogie mit gewissen astronomischen Erscheinungen*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 698. 1156; C. 1912. II. 13.) Leitet man im Gegensatz zu der l. c. beschriebenen Versuchsanordnung den Gasstrom auf eine kräftigere Gasflamme, deren Gasdruck um etwa das Zehnfache, d. h. auf $\frac{1}{10}$ des Druckes des Gasstromes, erhöht worden ist, so biegt sich die Spitze des letzteren unter dem Einfluß des Widerstandes, welcher ihr durch das innere Unentzündbare der entgegenwirkenden Flamme geleistet wird, um. Das leuchtende Zentrum der Spirale erweitert sich kreisförmig und erhält einen regelmäßig wechselnden Glanz, der an den der temporären Sterne erinnert und zwischen Gelb und Rot schwankt. Man sieht den inneren, rötlichen Teil sich in der Richtung der gekrümmten Achse

des Wulstes verlängern, größer werden und sich in eine Schraubenlinie, in eine Art Spirale auflösen. Diese Schraubenlinie bleibt übrigens nicht bestehen, sondern bricht bald in viele, glänzende Punkte auseinander, welche ihre Bewegung in der Bahn der ursprünglichen Schraubenlinie fortsetzen, bis ihre Verbrennung beendigt ist. — Vf. gibt für diese Erscheinungen eine mechanische Erklärung und bringt sie mit gewissen astronomischen Vorgängen in Beziehung. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 1243—46. [9/12.* 1912].) DÜSTERBEHN.

Hermann Schelenz, *Einige Bemerkungen zur Geschichte der Destillation und des Alkohols*. Bemerkungen zur Veröffentlichung von v. LIPPMANN (vgl. Ztschr. f. angew. Ch. 25. 1680; C. 1912. II. 1091). (Ztschr. f. angew. Ch. 25. 2526—27. 6/12. 1912. Cassel.) BLOCH.

Fr. Fichter, *Knallgasexplosion mit Wechselstrom als Vorlesungsversuch*. Die Tatsache, daß bei der Elektrolyse von verd. H_2SO_4 Knallgas an einer Elektrode entwickelt und zur Explosion gebracht werden kann, wird folgendermaßen demonstriert: In ein Becherglas mit H_2SO_4 taucht eine große Elektrode u. ein mit einem Glasrohr umgebener Pt-Draht. Das Glasrohr ist oben mit Gummistopfen u. Hahn verschlossen u. wird vor dem Vers. vollständig mit der S. gefüllt. Bei hinreichend starker Stromstärke füllt sich das Rohr mit Knallgas und der Flüssigkeitsspiegel sinkt, bis der Pt-Draht ihn gerade noch berührt. Dann tritt Funkenbildung ein, und das Knallgas explodiert. Der Vers. kann beliebig wiederholt werden. (Ztschr. f. Elektrochem. 18. 1080. 1/12. [Sept.] 1912. Basel. Anorg. Abt. der Chem. Anst.) SACKUR.

Anorganische Chemie.

P. Sève, *Messung des Magnetisierungskoeffizienten des Wassers*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1478; C. 1911. II. 257, sowie folgendes Ref.) Der Vf. bestimmte nach der Methode der Denivellierung (die GOUYsche Methode liefert zu kleine Werte) den Magnetisierungskoeffizienten des Wassers bei 22° zu $-0,725 \times 10^{-6}$. (Ann. Chim. et Phys. [8] 27. 189—244. Oktober. 425—93. Dezember 1912.) BUGGE.

Pierre Weiss und Anguste Piccard, *Über die Magnetisierung des Wassers und des Sauerstoffs*. (Vgl. vorst. Ref. von SÈVE.) Die Vff. ermittelten nach zwei verschiedenen Methoden, die beide auf die QUINCKESche Methode der magnetischen Denivellierung zurückgehen, den Magnetisierungskoeffizienten des Wassers (bezogen auf die Masseneinheit) zu $\chi = -0,7193 \cdot 10^{-6}$ bei 20°; der zugehörige Temperaturkoeffizient ist $\alpha = +0,00013$ in der Nähe von 20°. — Der Magnetisierungskoeffizient des Sauerstoffs kann erhalten werden, indem man die magnetische Denivellierung des W. sukzessive unter Wasserstoff u. unter Sauerstoff mißt; sie wird durch die Ggw. von Sauerstoff um 18% des Wertes unter Wasserstoff erhöht. Für reinen und trockenen Sauerstoff bei 760 mm u. 20° erhält man (Suszeptibilität auf die Volumeinheit bezogen) $k = +0,14073 \cdot 10^{-6}$. Hieraus ergibt sich für Luft unter denselben Bedingungen $k = +0,02941 \cdot 10^{-6}$, und für Sauerstoff (auf die Masseneinheit bezogen) $\chi = +1,0568 \cdot 10^{-4}$. Nimmt man an, wie es die spezifische Wärme erfordert, daß die beiden Atome des Sauerstoffmoleküls ein starres System bilden, und berechnet man das Moment des Mol., so erhält man $n = 7,007$ Magnetonen pro Atom, d. h. sehr angenähert eine ganze Zahl. Aus magnetischen und Wärmedaten kommt man also zu übereinstimmenden Folgerungen über die Struktur des Sauerstoffmoleküls. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 1234—37. [9/12.* 1912].) BUGGE.

Joachim Sperber, *Acidität des Wassers, Wasserstoffsperoxyds und die Einheit der Verbindungen. Vorläufige Mitteilung.* Da das säurefreie Perhydroly MERCK'S aus Wasserglas Kieselsäure, aus Borax Borsäure, aus Natriummetaphosphat Metaphosphorsäure, aus gelbem und rotem Blutlaugensalze die entsprechenden SS. freimacht, so muß Wasserstoffsperoxyd als S. betrachtet werden, und da andererseits das W. aus den Salzen das H_2O_2 , den Peroxyden, H_2O_2 , abspaltet, so ist auch H_2O eine S., die man als Wassersäure bezeichnen sollte. Ihre Salze, die Metallyoxyde und -hydroxyde, heißen Aquate u. ganz entsprechend leiten sich die Hyperaquate von der Überwassersäure H_2O_2 ab. Es wird dann der Wasserstoff als Metall betrachtet, woran sich Erörterungen über die Benennung und Systematik der Säuren, Basen und Salze knüpfen. (Schweiz. Wechschr. f. Chem. u. Pharm. 50. 741. 14/12. [Oktober] 1912. Zürich.) MEYER.

Niels Bjerrum, *Über das Verhalten von Jod und Schwefel bei extrem hohen Temperaturen nach Explosionsversuchen.* (Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 79. 513. 537; C. 1912. I. 1880. 1881 und PIER, Ztschr. f. Elektrochem. 15. 536; 16. 261; C. 1909. II. 675; 1910. II. 1797.) Es wurde das Verhalten von Joddampf u. Schwefeldampf bei Temp. bis über 3000° untersucht, indem Jodwasserstoff bezw. Schwefelwasserstoff mit Knallgas explodiert wurde. Bei den benutzten Explosionstemp. werden sowohl HJ als auch H_2S sicher vollständig zers. Jodwasserstoff wurde durch Zutropfen von Jod, gel. in HJ, zu Phosphor dargestellt, in Kohlensäure-Äthergemisch kondensiert und in fl. Form darin aufbewahrt. Der Schwefelwasserstoff wurde aus Ferrosulfid und HCl entwickelt, mit W. gewaschen, mit $CaCl_2$ getrocknet und in Kohlensäureschnee kondensiert und aufbewahrt. Joddampf verhält sich bei diesen extremen Temp., wie nach STARCK und BODENSTEIN (Ztschr. f. Elektrochem. 16. 961; C. 1911. I. 120) zu erwarten. Aus ihrer Unters. kann man extrapolieren, daß Joddampf bei 3000° vollständig in Atome dissoziiert ist. Diese Extrapolation wurde durch die Explosionsvers. bestätigt und die *Bildungswärme von J*, zu 35700 Cal. (bei 0° u. konstantem Vol.) gefunden in genügender Übereinstimmung mit dem Wert von STARCK und BODENSTEIN (34340). Die *Atomwärme* von einatomigem Joddampf liegt bis zu 3000° in der Nähe von 3; für die mittlere *Atomwärme* wurde bei konst. Volumen zwischen 0 und 3000° etwa $3,1 \pm 0,3$ gefunden.

Entgegen dem normalen Verhalten des Joddampfs selbst bei den höchsten Temp. traten bei den Schwefelwasserstoffexplosionen Komplikationen auf, indem es sich als nicht angängig erwies, die Explosionsresultate bei den extrem hohen Temp. von ungefähr 3000° allein durch eine Dissoziation des Schwefels in Atome zu erklären. Es scheint, als ob bei 3000° ein Umsatz zwischen Schwefel u. Wasserdampf unter B. von Schwefeldioxyd stattfindet (vgl. auch BUDE, S. 379). Wahrscheinlich beträgt die *Bildungswärme des zweiatomigen Schwefels* ca. 80000 cal.

Bezüglich der Ausführungen über die Technik der Explosionsmethode sowie der Eichung durch Explosionen von Knallgas mit Wasserstoffzusatz, sowie bezüglich der Einzelheiten der Verss. sei auf das Original verwiesen. (Ztschr. f. physik. Ch. 81. 281—97. 22/11. [15/7.] 1912. Physik.-chem. Inst. Univ. Berlin.) BLOCH.

William Conger Morgan, *Über die Komplexität des Tellurs.* Vf. hat Verss. angestellt das Tellur von eventuellen Beimengungen eines höheren Elementes der Schwefelgruppe zu befreien. Alle Verss. ergaben stets für das Tellur Atomgewichte, die um 127,2 liegen. Das untersuchte Material wurde durch vielfach wiederholte Hydrolysen zu reinigen und event. zu trennen gesucht. (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 1669—75. Dezember. [Mai.*] 1912. Univ. of California.) STEINHORST.

Gregory Paul Baxter und Charles James Moore, *Eine Revision des Atomgewichts von Phosphor.* III. Mitteilung. Die Analyse von Phosphortrichlorid.

(II. Mitteilung: Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 259; C. 1912. I. 1536.) Vf. beschreiben ausführlich an der Hand der im Original abgebildeten Apparatur die Herst., die Reinigung und die Analyse von *Phosphortrichlorid*. In bezug auf die Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. Aus den Bestst. ergibt sich folgendes: Das Molekulargewicht von Phosphortrichlorid beträgt unter Zugrundelegung von 107,88 als Atomgewicht für Silber 137,389. Unter Zugrundelegung des gleichen Wertes von Silber ergeben die Analysen von Silberphosphat, Phosphortribromid u. Phosphortrichlorid im Durchschnitt für Phosphor ein Atomgewicht von 31,028, während aus den mehr verlässlichen Analysen von Phosphortribromid u. -trichlorid für Phosphor im Mittel ein Wert von 31,023 erhalten wird. (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 1644—57. Dez. [1/7.*] 1912. Cambridge. Mass. Chem. Lab. of HARVARD College.)

STEINHORST.

Giuseppe Oddo und Anna Mannesier, *Phosphoroxychlorid als kryoskopisches Lösungsmittel und seine Anwendungen*. (Ztschr. f. anorg. Ch. 79. 281—91. — C. 1912. II. 2025.)

CZENSNY.

A. J. J. Vandeveld, *Untersuchungen über das Gleichgewicht in den sauren Lösungen der Kaliumsalze*. (2. Mitteilung.) Ebenso wie früher die Änderung der Zus. des Bodenkörpers von K_2SO_4 -Lsgg. auf Zusatz wachsender Mengen von H_2SO_4 , HNO_3 u. HCl festgestellt wurde (Bull. Soc. Chim. Belgique 25. 373—93; C. 1912. I. 203), wird jetzt die Zus. des Bodenkörpers untersucht, der sich aus KCl - u. KNO_3 -Lsgg. auf Zusatz steigender Mengen von H_2SO_4 , HCl u. HNO_3 bei 17—18° nach einer Einwirkungszeit von 2 Monaten unter häufigem Schütteln bildet. Ein Gemisch von 40 KCl mit 20, 15, 10, 5 und 0 H_2SO_4 liefert einen Bodenkörper von der Zus. 16 KCl + 8 $KHSO_4$, 14 KCl + 2 $KHSO_4$, 19 KCl + $KHSO_4$, 19 u. 16 KCl . Der erste Bodenkörper bildet sich auch bei der Einw. von 20 K_2SO_4 auf 40 HCl . Bei der Einw. entsprechender Mengen Salzsäure auf K_2SO_4 besteht der Bodenkörper nur aus KCl , und zwar beträgt die ausgeschiedene Menge unter denselben Bedingungen wie vorhin, 37, 35, 32, 25 u. 16 KCl . Salpetersäure liefert einen Bodenkörper von der Zus. 6 KCl + 26 KNO_3 , 8 KCl + 20 KNO_3 , 14 KCl + 12 KNO_3 , 16 KCl + 3 KNO_3 u. 16 KCl .

Geht man von Kaliumnitrat aus, so erhält man bei der Einw. von H_2SO_4 , HNO_3 u. HCl die Bodenkörper 22, 24, 24, 25, 25 KNO_3 ; 30, 32, 32, 32, 25 KNO_3 ; 26 KNO_3 + 6 KCl , 29, 29, 26, 25 KNO_3 .

Es ergibt sich aus dieser und den früheren Unterss., daß die Ausgangssysteme 40 KCl + 20 H_2SO_4 u. 40 HCl + 20 K_2SO_4 , 40 KCl + 40 HNO_3 u. 40 HCl + 40 KNO_3 , u. 40 KNO_3 + 20 H_2SO_4 u. 40 HNO_3 + 20 K_2SO_4 im Gleichgewichte Bodenkörper von derselben Zus. liefern, nämlich 16 KCl + 8 $KHSO_4$, 6 KCl + 26 KNO_3 und 22 KNO_3 . (Bull. Soc. Chim. Belgique 26. 513—32. Dezember. [15/10.] 1912. Chem. u. bakteriell. Lab. der Stadt Gent.)

MEYER.

L. Dunoyer, *Untersuchungen über die Leitfähigkeit des Natriumdampfes und über die disruptive Entladung durch diesen Dampf*. Vorliegende Arbeit ist im wesentlichen schon an anderer Stelle referiert; siehe C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 144 und 270; C. 1912. II. 805. Nachzutragen ist folgendes: Keinerlei experimentelle Gründe sprechen zugunsten der Annahme, daß die Fluorescenz des *Natriumdampfes* im Zusammenhang mit einer durch das Licht hervorgerufenen Steigerung der Leitfähigkeit stehe. Die Anschauungen von STARK über den gemeinsamen Ursprung von Ionisation der Gase, Fluorescenz u. selektiver Lichtabsorption erfahren durch die experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit keine Stütze. (Ann. Chim. et Phys. [8] 27. 494—543. Dez. 1912.)

BUGGE.

Paul H. Prausnitz, *Studien über die elektrolytische Herstellung von Natriumhypochlorit*. Die sehr eingehende Experimentalunters. bezweckt, zwischen den betriebstechnischen und konstruktiven Daten u. unseren theoretischen Anschauungen über die Vorgänge bei der elektrolytischen Hypochloritdarst. Beziehungen aufzudecken. Zu diesem Zwecke wird eine große Zahl systematischer Verss. unter Variation von Elektrodenform und Material, Stromdichte, Zusätzen etc. ausgeführt und ferner die in der Technik üblichen App. nach Möglichkeit nachgebildet u. geprüft. Die Resultate werden in ausführlichen Tabellen und Kurven niedergelegt und sind im einzelnen im Referat nicht wiederzugeben. (Ztschr. f. Elektrochem. 18. 1025—80. 1/12. [21/6.] 1912. Dresden. Lab. f. Elektrochem. u. physik. Chem. Techn. Hochschule.)

SACKUR.

B. Bleyer und Br. Müller, *Über Berylliumphosphate (mit einem Anhang über Berylliumphosphit und -hypophosphit)*. Es wurden die Bildungsverhältnisse der Verbb. des Berylliumhydroxyds mit verschiedenen Phosphorsäuren untersucht. Es ließen sich bei Wechselwrkg. zwischen Berylliumsalzlgg. und l. Orthophosphaten nur folgende chemische Individuen feststellen: *Monoberylliumorthophosphat*, $\text{BeH}_2(\text{PO}_4)_2$; *Diberylliumorthophosphat*, $\text{BeHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; *Triberylliumorthophosphat*, $\text{Be}_3\text{P}_2\text{O}_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; *basisches Triberylliumorthophosphat*, $2(\text{Be}_3\text{P}_2\text{O}_8) \cdot \text{BeO} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$. Die in die Literatur aufgenommenen *Berylliumalkaliorthophosphate* durch Fällung aus wss. Lsg. konnten als chemische Verbb. nicht erhalten werden. Es entstanden alkalibaltige, hochmolekulare, stark basische Körper, die als zufällig zustande gekommene Adsorptionsgebilde oder als feste Lsgg. zu betrachten sind. Zu dem n. *Berylliumpyrophosphat* u. dem n. *Na-, K- u. Ammoniumberylliumpyrophosphat* konnte man unter bestimmten Versuchsbedingungen gelangen. Ferner konnte die Existenz eines *normalen* und eines *basischen Berylliummetaphosphats*, $\text{Be}(\text{PO}_3)_2$ u. $\text{Be}(\text{PO}_3)_2 \cdot \frac{1}{2}\text{BeO}$, festgestellt werden. Das *Berylliumphosphit* konnte als schwach basisches $4(\text{BeHPO}_3) \cdot \text{BeO} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, und das *Berylliumhypophosphit* als n. Salz, $\text{BeH}_4\text{P}_2\text{O}_4$, erhalten werden. (Ztschr. f. anorg. Ch. 79. 263—76. 24/12. [11/11.] 1912. Lab. f. angew. Chem. Univ. München.)

JUNG.

Gregory Paul Baxter und Charles Rnglas Hoover, *Eine Revision des Atomgewichts von Eisen*. V. Mitteilung. *Die Analyse von Eisenoxyd*. (IV. Mitteilung: Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 337; C. 1911. I. 1794.) Reines *Eisenoxyd* enthält, wie seine Reduktion im Wasserstoffstrom ergibt, 69,9427% Eisen, woraus das Atomgewicht des Eisens sich zu 55,847 berechnet. Irdisches und Meteoreisen liefern die gleichen Ergebnisse. Aus diesem Resultat u. dem Ergebnis der früheren Mitteilungen (l. c.), nämlich aus der Analyse des Eisenbromürs, wird das Atomgewicht zu 55,84 gefunden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 1657—69. Dez. [17/10.]* 1912. Cambridge. Mass. Chem. Lab. of HARVARD College.)

STEINHORST.

Bertram Lambert, *Die feuchte Oxydation der Metalle*. Teil II. *Das Rosten des Eisens* (Fortsetzung) Die Wiederholung der früheren Verss. (Journ. Chem. Soc. London 97. 2426; C. 1911. I. 597) führt zu dem Resultat, daß Sauerstoff und W. von größter Reinheit technisches Eisen ebenso schnell zum Rosten bringen wie gewöhnliche Luft; da es ferner bisher noch nicht gelungen ist, nicht passiv gemachtes Eisen (DUNSTAN, HILL, Journ. Chem. Soc. London 99. 1853; C. 1911. II. 1907) bei Berührung mit W. u. gereinigter Luft vor Rost zu schützen, so kann die Meinung, daß CO_2 oder eine andere S. ein wesentlicher Faktor beim Rosten des Eisens ist, nicht aufrecht erhalten werden. Dagegen läßt sich auf die Annahme, daß reines W. ein Elektrolyt ist, u. technisches Eisen nicht homogen ist, eine *elektrolytische Theorie des Rostens* gründen; ein solches Eisen müßte die Tendenz

haben, unter Elektrolyse des W. in Lsg. zu gehen, wobei die Wrkg. des O in einer Beschleunigung der Elektrolyse besteht. Diese von Schwierigkeiten durchaus nicht freie Theorie findet in den Eigenschaften des reinen Eisens einige Stützen. Reines Eisen ist gegen reines W. und reinen O durchaus beständig, weil bei seiner größeren Homogenität nicht hinreichend große Potentialdifferenzen auftreten. Drückt man jedoch einige Stellen eines Fe-Stückchens kräftig, so tritt an den gedrückten Stellen in kurzer Zeit Korrosion auf, und bald setzt sich an den nicht gedrückten Stellen Rost ab. Die gedrückten Fe-Stücke bestehen also aus zwei verschiedenen Modifikationen mit verschiedenem Lösungsdruck. Aus dem Verhalten des reinen Fe gegen SS. und Salzlsgg. folgt, daß auch dieses nicht völlig homogen ist; obwohl auch hier einige Schwierigkeiten bestehen bleiben, zeigt sich doch die Regelmäßigkeit, daß nichtrostendes Fe kein Cu aus CuSO_4 abscheidet u. keine Rk. mit dem Ferroxylreagens (vgl. KRÖHNKE, Gesundh.-Ingenieur 33. 393; C. 1910. II. 1339) gibt, was jedoch nach dem Pressen des Fe eintritt. Durch besondere Verss. wurde festgestellt, daß diese *Passivität* des reinen Fe durch eine elektrisch gleichwertige Oberfläche nicht durch irgend eine Schutzhülle hervorgerufen wird; passivierende Stoffe vermindern vielleicht die an jedem technischen Fe bestehenden Potentialdifferenzen, doch würde eine homogene Schutzhülle dasselbe Resultat herbeiführen können. (Journ. Chem. Soc. London 101. 2056—75. Oktober 1912. Oxford. Univ. Museum. Chem. Department.) FRANZ.

B. Fortrat, *Neue Messung der magnetischen Zerlegung der Linien der zweiten Sekundärserie des Zinks und quantitative Verifizierung des Prestonschen Gesetzes.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 1153; C. 1912. II. 58.) Der Vf. bestimmte

$\frac{\delta\lambda}{\lambda^2 H}$, die für die magnetische Zerlegung einer Linie charakteristische Größe, für die blaue Tripletlinie λ 4680 des Zinks zu $1,8712 \cdot 10^{-4}$ (λ in cm, H in Gauß). Für die ultravioletten Linien λ 3036 und 3018 führte die Messung von $\frac{\delta\lambda}{\lambda^2 H}$ zu dem Mittelwert $1,872 \cdot 10^{-4}$. Diese Zahl ist annähernd identisch mit dem für die blauen Linien gefundenen Wert; da die ultravioletten Linien derselben Serie angehören wie die blauen, so erfährt das Gesetz von PRESTON durch diese Übereinstimmung eine gute Bestätigung. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 1237—39. [9/12.* 1912.])

BUGGE.

F. Halla, *Zur Kenntnis der Thoriumverbindungen. Anhydriertes Thoriumsulfat*, hergestellt durch Abrauchen von ThO_2 mit H_2SO_4 , gibt mit festem Magnesiumcarbonat bei Ggw. von W. unter Erwärmung und CO_2 -Entw. einen sandigen Nd. Werden Thoriumsulfat- oder Thoriumnitratlsgg. in der Siedebitze mit Magnesiumsulfat im Überschuße versetzt, so bildet sich ein wolliger, scheinbar kristallinischer Nd., beim Absaugen hinterbleibt eine weiße, pulverige, amorphe M. Alle diese Ndd. bestehen aus *basischem Thoriumsulfat*, das etwas H_2SO_4 adsorbiert enthält. Man kann aus dem Verhalten des basischen Thoriumsulfats, ThOSO_4 , gegen Magnesiumsulfatlsg. schließen, daß eine wieder leicht in die Komponenten zerlegbare *Doppelverb. von basischem Thoriumsulfat mit Magnesiumsulfat* existenzfähig ist. Auffallend ist die leichte Hydrolysierbarkeit des Thoriumsulfats bei Ggw. von Magnesiumsulfat. Die vollständige *Hydrolyse* wird schon bei Siedetemp. erreicht. Die Hydrolyse von Thoriumnitrat geht schon bei Zimmertemp. weiter als der Stufe des basischen Salzes entspricht, ist aber nicht vollständig; das Verhältnis ändert sich auch bei Siedetemp. und auch bei Zusatz von Magnesiumsulfat wenig. Wird basisches Sulfat auf gleiche Art der Hydrolyse unterworfen, so bleibt die Hydrolyse auf derselben Stufe stehen. Diese Resultate lassen die Angabe von KRÜSS (Ztschr. f. anorg. Ch. 14. 361; C. 97. II. 252) als unwahrscheinlich erscheinen, daß

Thoriumhydroxyd, gefällt aus Thoriumsulfat mit Ammoniak, durch Dekantation mit verd. NH_3 frei von H_2SO_4 zu erhalten sei. Setzt man Magnesiumchloridlsg. zu einer Lsg. von Thoriumnitrat in einer hinreichenden Menge Ammoniumcarbonat, so entsteht ein aus feinen wasserhellen Tröpfchen bestehender Nd., der sich zu einer fadenziehenden, glashellen M. zusammensetzt, die beim Trocknen zu glänzenden glasartigen Partikeln zerspringt. Das Gemisch beider Lsgg. stellt eine instabile Phase dar, die sich entmischt. Die Unters. der viscosen M. (wahrscheinlich eines *basischen Thorium-Magnesiumcarbonats*) mußte wegen der Unreproduzierbarkeit unterbleiben. Frisch gefälltes Magnesiumhydroxyd löst sich kolloidal in Thoriumnitratlsg., die Lsg. erstarrt beim Eintrocknen im Exsiccator zu einer opalisierenden Gallerte. Zu demselben Resultat gelangt man durch Auflösen von Thoriumhydroxyd in konz. Magnesiumnitratlsg. (Ztschr. f. anorg. Ch. 79. 260 bis 262. 24/12. [18/10.] 1912. K. K. Gewerbeförderungsamt Wien.) JUNG.

Albert Perrier und H. Kammerlingh Onnes, *Die Anfangssuszeptibilität des Nickels bei sehr niedrigen Temperaturen.* (Vgl. Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 20. 803; C. 1912. I. 1532.) Es scheint, daß die Anfangsuszeptibilität des Nickels und ihre Zunahme pro Feldeinheit bei sehr tiefen Temp. nicht denselben Gesetzen gehorcht wie bei hoher Temp. Vers. bei Temp. bis zu 20° absol. berechtigen aber zu schließen, daß die betreffenden zwei Größen konstant abnehmen und die Tendenz haben, sehr klein zu werden, wenn man sich dem absol. Nullpunkt nähert. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 34. 522—34. Leyden. Univ. 15/12. 1912.) BUGGE.

A. Colani, *Einwirkung der Säuren auf Uranoxydul.* (Vgl. A. RAYNAUD, C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 1480; C. 1912. I. 555.) Zur Unters. wurde ein nicht pyrophorisches, durch Reduktion von reinem grünem Oxyd mittels H gewonnenes Uranoxydul benutzt, welches in einer CO_2 -Atmosphäre, bezw. unter Luftzutritt längere Zeit mit H_2SO_4 , bezw. HCl bei 10 — 14° geschüttelt wurde. Konz. H_2SO_4 nahm in 9 Wochen 0,042% Uran auf; gleichzeitig verwandelte sich ein großer Teil des ungel. gebliebenen Oxyduls in Uranosulfat. Bei Luftzutritt erfolgte sehr langsam B. von Uranylsulfat. Verd. H_2SO_4 wirkte auf das Uranoxydul noch schwächer ein. — HCl von 35,9% löste in 28 Wochen 0,551% Uran. Die Ggw. von Luftsauerstoff ist anscheinend ohne Einfluß. Schwarzes, durch Einw. von H auf Uranylaxalat bei niedriger Temp. erhaltenes Uranoxydul wurde durch HCl weit leichter angegriffen. So nahm 35,4% ig. HCl in 4 Wochen 1,465% Uran auf. Man sieht also, daß sich das Uranoxydul langsam in HCl löst, und daß die Menge des in einer gegebenen Zeit gel. Oxyduls sehr beträchtlich mit der Darstellungsweise des Oxyduls schwankt. Die großen Unterschiede in den Ergebnissen von RAYNAUD und Vf. dürften darauf zurückzuführen sein, daß ersterer die S. zu kurz einwirken ließ. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 1249—51. [9/12.* 1912.] DÜSTERBEHN.

E. Rutherford, *Über die Energie der Gruppen von β -Strahlen aus Radium.* Vf. stellt eine Formel richtig, nach der er in einer früheren Arbeit (vgl. Philos. Magazine [6] 24. 453; C. 1912. II. 1764) die Energie der Elektronen der β -Strahlen berechnet hat. (Philos. Magazine [6] 24. 893—94. Dez. [4/11.] 1912; Le Radium 9. 399. Nov. [5/11.] 1912. Manchester. Univ.) BUGGE.

A. S. Russell und R. Rossi, *Eine Untersuchung des Spektrums des Ioniums.* Die Vf. untersuchten das Bogenspektrum eines hoch aktiven, im wesentlichen nur Ionium- und Thoriumoxyd enthaltenden Präparates, indem sie es mit dem Bogenspektrum von reinem Thoriumoxyd verglichen. Untersucht wurde der Spektral-

bezirk von λ 3800 bis λ 5000. Beide Spektren erwiesen sich als identisch. Die Abwesenheit von Ioniumlinien im Thoriumspektrum könnte darauf zurückgeführt werden, daß die Menge des im Thoriumoxyd anwesenden Ioniums nicht zum spektralanalytischen Nachweis genügte. Es wurde daher untersucht, welche Mengen von *Ceroxyd* und *Uranoxyd* im Gemisch mit Thoriumoxyd sich noch gerade durch ihre Spektrallinien bemerkbar machen. CeO_2 wurde als Verunreinigung deshalb gewählt, weil es als seltene Erde dem Thorium chemisch und spektralanalytisch sehr nahe steht, U_3O_8 deshalb, weil es annähernd das gleiche At.-Gew. hat wie Ionium. Es wurde gefunden, daß 1% CeO_2 und 2% U_3O_8 mit Sicherheit erkannt werden können; bei 1% U_3O_8 liegt die Grenze der spektralanalytischen Wahrnehmbarkeit. Da anzunehmen ist, daß das Spektrum des Ioniums im Typus den Spektren des Th u. Ce gleicht, aber doch charakteristisch ist, so müßte ca. 1% Ioniumoxyd im Thoriumoxyd genügen, um sich erkenntlich zu machen. Aus dem negativen Resultat des Vers., eine neue Ioniumlinie aufzufinden, kann also gefolgert werden, daß sich in dem untersuchten Ionium-Thoriumpräparat nicht mehr als 1–2% Ionium befanden. Der Maximalwert der Periode des *Ioniums* berechnet sich auf Grund dieser Annahme zu 12000 Jahren, vorausgesetzt, daß das Radium das einzige Umwandlungsprod. des Ioniums ist. Im Zusammenhang mit den von SODDY erhaltenen Resultaten über die Periode des Ioniums läßt der von den Vf. gezogene Schluß die Deutung zu, daß sich in der Zerfallsreihe zwischen dem Uran und dem Ionium noch mindestens ein neues relativ langlebiges Prod. findet. (Proc. Royal Soc. London [Serie A] 87. 478–84. 13/12. [21/11.*] 1912.)
BUGGE.

R. Gans, *Die Absorptionskurve kolloidaler Silberlösungen*. (Vgl. Ann. der Physik [4] 37. 881; C. 1912. II. 1754.) Ebenso wie früher für Au-Lsgg. leitet Vf. nun für Ag-Lsgg. ab, daß und wie die Absorptionskurven von der Teilchenform abhängen. (Physikal. Ztschr. 13. 1185–86. 15/12. [26/8.] 1912. La Plata. Instituto de Fisica.)
BYK.

E. Høst Madsen, *Über die Darstellung und Untersuchung von Silberoxyd*. Der Vf. hat Verss. über den Reinheitsgrad, in welchem sich *Silberoxyd*, Ag_2O , darstellen läßt, angestellt. Bei frisch dargestellten und bei 85° getrockneten Ag_2O , hatte, obwohl das W. noch nicht ganz abgegeben war, doch schon eine geringe Reduktion stattgefunden. Beim Übergießen mit verd. HCl bildete sich nämlich kein weißes AgCl , sondern hellrotes Photochlorid. Die Farbe des gebildeten Photochlorids ist vom Reduktionsgrad des Präparates abhängig. Feuchtes Silberoxyd ist nur sehr wenig lichtempfindlich, beim Trocknen findet aber Reduktion statt, die im hohen Grade von der angewandten Temp. abhängt. Bei weiteren Verss. wurde Ag_2O bei etwa 300° getrocknet. Alle Verss. bestätigen die früheren Angaben, daß man kein absolut reines Silberoxyd darstellen kann. Der größte Teil des W. wird leicht abgespalten und ein bei 85° getrocknetes Präparat enthält nur 0,13%. Bei 280° geht das W. vollständig weg, man kann aber nicht bis zur Gewichtskonstanz trocknen, weil die Sauerstoffabspaltung bei dieser Temp. keine begrenzte ist, obschon sie anfangs sehr langsam vor sich geht. (Ztschr. f. anorg. Ch. 79. 195–201. 24/12. [18/9.] 1912. Chem. Lab. d. Univ. Kopenhagen.) JUNG.

Ledoux, *Elektrische Leitfähigkeit der Cu-Sn-Legierungen*. (Richtigstellung.) Es werden zwei Irrtümer verbessert, welche in einer vorhergehenden Abhandlung über die elektrischen Eigenschaften der Cu-Sn-Legierungen (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 35–37; C. 1912. II. 703) enthalten sind. Der Temperaturkoeffizient der elektrischen Leitfähigkeit der Legierung mit 25 Vol.% beträgt $+0,00053$, der-

jenige der Legierung mit 30% + 0,00050. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 1249. [9/12.* 1912.]) MEYER.

Organische Chemie.

K. Bleicher, Über die Krystallformen der äthan- und bromäthansulfosauren Salze. 1. *Natriumäthandisulfonatdihydrat*, $(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2\text{Na}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. A-Salz (oberhalb 15° auskrystallisierend). Ä. V. (Äquivalentvolumen) 139,25. Monokline Prismen oder Tafeln, bisweilen pseudooktaedrisch, selten verzwilligt, 0,7893 : 1 : 0,4624, $\beta = 91^\circ 34'$. Deutliche Spaltbarkeit nach {010}. D. 1,939. B-Salz. Ä. V. 143,62. Monokline Tafeln, 2,2269 : 1 : 1,3633, $\beta = 96^\circ 38'$. D. 1,88. In wss. Lsg. liegt der Umwandlungspunkt ungefähr bei 15° , derselbe wird durch Ggw. von NaBr um mehrere Grade heruntergedrückt. Bei Ggw. von Lithiumäthandisulfonat krystallisiert stets das A-Salz aus, auch wenn die Lsg. unter 0° abgekühlt wird. — *Lithiumäthandisulfonatdihydrat*, $(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2\text{Li} + 2\text{H}_2\text{O}$. Ä. V. 131,98. Monoklin, in der Kälte Säulen, in der Wärme Tafeln, letztere nicht selten schwalbenschwanzartig verzwilligt, 1,5717 : 1 : 2,5939, $\beta = 111^\circ 7'$. Gute Spaltbarkeit nach {001} u. {100}. D. 1,817. — *Kaliumäthandisulfonat*, $(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2\text{K}$. Ä. V. 119,76. Monokline Prismen oder Tafeln, 1,2594 : 1 : 0,5816, $\beta = 126^\circ 18'$. Undeutliche Spaltbarkeit nach {011}. D. 2,221. — *Ammoniumäthandisulfonat*, $(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2(\text{NH}_4)_2$. Ä. V. 126,56. Monokline Prismen, 1,1647 : 1 : 0,6959, $\beta = 120^\circ 21'$. Undeutliche Spaltbarkeit nach {011}. D. 1,77. — *Natriumkaliumäthandisulfonatdihydrat*, $(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2\text{NaK} + 2\text{H}_2\text{O}$. Ä. V. 146,89. Dünne, rhombische Tafeln, 0,7467 : 1 : 0,5563. Undeutliche Spaltbarkeit nach {102}. D. 1,947. — *Dinatriumammoniumäthandisulfonat*, $(\text{CH}_3\text{SO}_3)_6\text{Na}_4(\text{NH}_4)_2$. Ä. V. 122,13. Monokline, lange Prismen, 1,8915 : 1 : 0,5906, $\beta = 101^\circ 17'$. Vollkommene Spaltbarkeit nach {100}. D. 1,8915. — *Lithiumkaliumäthandisulfonatmonohydrat*, $(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2\text{Li, K} + 1\text{H}_2\text{O}$. Ä. V. 134,4. Monokline Säulen, 1,2401 : 1 : 1,2753, $\beta = 104^\circ 41'$. Gute Spaltbarkeit nach {001}. D. 1,874. — *Lithiumammoniumäthandisulfonat*, $(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2\text{Li, NH}_4$. Ä. V. 120,48. Monokline Prismen, 0,7627 : 1 : 0,7799, $\beta = 96^\circ 46'$. Gute Spaltbarkeit nach {112}. D. 1,768. — *Bariumäthandisulfonat*, $(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2\text{Ba}$. Ä. V. 117,13. Dünne, rhombische Tafeln, 0,7678 : 1 : 0,9062. Deutliche Spaltbarkeit nach {001}. D. 2,779. — *Bariumäthandisulfonatmonohydrat*, $(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2\text{Ba} + 1\text{H}_2\text{O}$. Ä. V. 128,51. Rhombische, pseudotetragonale Krystalle, 0,9374 : 1 : 0,4051. D. 2,673. — *Strontiumäthandisulfonatmonohydrat*, $(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2\text{Sr} + 1\text{H}_2\text{O}$. A-Salz (oberhalb 60° auskrystallisierend). Ä. V. 124,63. Monokline, sehr kleine, nur selten meßbare Krystalle, 0,5347 : 1 : 0,0641, $\beta = 101^\circ 3'$. D. 2,355. B-Salz (unter 60° auskrystallisierend): Ä. V. 119,65. Monokline Tafeln, 0,5004 : 1 : 0,7931, $\beta = 105^\circ 28'$. D. 2,453. — *Cadmiumäthandisulfonatdihydrat*, $(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2\text{Cd} + 2\text{H}_2\text{O}$. Ä. V. 130,9. Triklone, häufig verzwilligte Säulen, 1,7421 : 1 : 1,0515, $\alpha = 90^\circ 1'$, $\beta = 101^\circ 56'$, $\gamma = 100^\circ 54'$. Sehr vollkommene Spaltbarkeit nach {001}. D. 2,57. — *Zinkäthandisulfonatdihydrat*, $(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2\text{Zn} + 2\text{H}_2\text{O}$. Dünne, wahrscheinlich dem Cadmiumsalz isomorphe, also triklone, aber nicht meßbare Tafeln. D. 1,84. — *Zinkäthandisulfonattrihydrat*, $(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2\text{Zn} + 3\text{H}_2\text{O}$. Ä. V. 150,46. Triklone Tafeln, 0,5718 : 1 : 0,7813, $\alpha = 94^\circ$, $\beta = 110^\circ 28'$, $\gamma = 90^\circ 30'$. Nach {010} und {001} sehr vollkommene, nach {110} und {110} gute Spaltbarkeit. D. 2,043. — *Magnesiumäthandisulfonat tetrahydrat*, $(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2\text{Mg} + 4\text{H}_2\text{O}$. Ä. V. 164,62. Triklone Säulen, selten Tafeln, 0,6546 : 1 : 0,4066, $\alpha = 96^\circ 18'$, $\beta = 102^\circ 9'$, $\gamma = 94^\circ 14'$. Sehr vollkommene Spaltbarkeit nach {010}. D. 1,727. — *Cupriäthandisulfonat tetrahydrat*, $(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2\text{Cu} + 4\text{H}_2\text{O}$. Ä. V. 156,96. Triklone Säulen, tafelig abgeflacht, 0,6527 : 1 : 0,435, $\alpha = 95^\circ 15'$, $\beta = 96^\circ 39'$, $\gamma = 94^\circ 32'$. Gute Spaltbarkeit nach {010}. D. 2,061. — Die Äquivalentvolumina der chemisch analogen Salze der frei noch nicht in Krystallen erhaltenen symmetrischen Äthan-

disulfonsäure, $(\text{CH}_2 \cdot \text{SO}_3\text{H})_2$, kommen nach alledem in ihren Werten einander ziemlich nahe. Auch die krystallographischen Achsen und topischen Parameter zeigen entweder ohne weiteres eine große Ähnlichkeit oder dann, wenn man statt der ursprünglichen Fundamentalwinkel die entsprechenden Prismen 2. Grades nimmt, die allerdings an den Krystallen nie beobachtet wurden. (Ztschr. f. Krystallogr. 51. 502—20. 17/12. 1912. München.)
ETZOLD.

L. Smith, *Die alkalische Zersetzung der Chlorhydrine*. Der alkal. Zers. unter Verwendung von Natron, Kali, Kalk oder Baryt wurden unterworfen: Äthylenchlorhydrin, α -Monochlorhydrin, Dimethyläthylenchlorhydrin, Monomethyläthylenchlorhydrin, Trimethyläthylenchlorhydrin, α -Dichlorhydrin, Epichlorhydrin, Chloräpfelsäure, β -Chlormilchsäure, α -Chlor- β -phenyl- β -milchsäure. Es zeigt sich, daß bei der Zers. der neutralen Chlorhydrine verschiedene Basen dieselbe Wrkg. ausüben, während bei den Chlorhydrinen, welche gleichzeitig Säuren sind, die Geschwindigkeit der Zers. von der Natur u. Konzentration des anwesenden Metallions abhängig ist, wie dies durch die Katalysefunktion HOLMBERGS (Ztschr. f. physik. Ch. 79. 147; C. 1912. I. 1608): $C = C_M \cdot [M]^d$ zum Ausdruck gebracht ist. C ist die bimolekulare Geschwindigkeitskonstante, $[M]$ bedeutet die Metallionenkonzentration, C_M eine für jedes Metallion charakteristische Konstante.

Die indifferenten Chlorhydrine folgen auch einem anderen Zeitgesetz als die Chlorhydrinsäuren, in den meisten Fällen einem scheinbar trimolekularen. Der Exponent d in der stets gültigen Katalysegleichung variiert unabhängig von den Größen der Konstanten C_M zwischen $\frac{1}{12}$ und $\frac{1}{3}$. Als einzige allgemeine, sicher konstatierte, regelmäßige, konstitutive Beziehung wurde gefunden, daß die untersuchte zweibasische S. gegenüber der einbasischen eine besondere Stellung einnimmt. (Ztschr. f. physik. Ch. 81. 339—76. 22/11. [1/8.] 1912. Lund. Chem. und Med.-chem. Labb. d. Univ.)
LEIMBACH.

G. A. Linhart, *Über die Hydrolyse von Metallalkylsulfaten*. Nachdem in der letzten Unters. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 34. 289—92; C. 1912. II. 1726) der Einfluß verschiedener Alkylgruppen auf die Geschwindigkeit der Hydrolyse des alkylsulfosauren Bariums festgestellt worden war, wurde hier die Wrkg. eines Ersatzes des Bariums durch Strontium und Calcium in äthylsulfosauren Salze untersucht. Die Salze wurden nach dem früher (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 32. 53; C. 1911. II. 526) beschriebenen Verf. dargestellt. Jedoch wurde die Mutterlauge aus der ersten Krystallisation zur Erhöhung der Ausbeute auf dem Wasserbade konz. und vor dem Filtrieren durch den Heißwassertrichter zur Beseitigung der freien Alkylschwefelsäure mit etwas Calcium- oder Strontiumcarbonat neutralisiert. Die Zus. der Krystalle entspricht den Formeln: $\text{Sr}(\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und: $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Die Hydrolyse der wss. Lsgg. dieser Salze erfolgte durch Salzsäure, die in 10 ccm 1 g $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ enthielt, bei 60°. Die nach bestimmten Zeiten ausgeschiedene BaSO_4 -Menge wurde abfiltriert u. gewogen. Die Zers. erfolgt nach dem Schema: $\text{M}(\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{SO}_4)_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{MSO}_4 + \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{SO}_4\text{H} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, wo $\text{M} = \text{Ca}$ oder Sr ist. Die Berechnung der Hydrolysegeschwindigkeit erfolgte nach der Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = K \left(A - \frac{x}{2} \right) \left(B + \frac{x}{2} \right), \quad \text{bezw.:} \quad K = \frac{2 \cdot 2,3}{(A + B)t} \lg \frac{\left(B + \frac{x}{2} \right) A}{\left(A - \frac{x}{2} \right) B},$$

wo A und B die Anfangskonzentrationen an Salz u. HCl sind. Für 1-n. HCl er-

gab sich *K* beim Ca-Salze zu 0,00726—0,00733, beim Sr-Salze zu 0,00761—0,00789, während beim Ba-Salze früher 0,00828—0,00835 gefunden war. Demnach nimmt die Hydrolysegeschwindigkeit der Äthylsulfate mit steigendem At.-Gew. des Metalles zu. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 34. 539—42. Dezember 1912. Kent. Chem. Lab. YALE Univ.) MEYER.

E. E. Blaise, *Synthesen mit Hilfe der gemischten Organozinkverbindungen. α -Polychlorketone. Konstitution des gewöhnlichen Trichloracetons.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 46; C. 1912. II. 1007.) Vf. hat das l. c. beschriebene Verf. zur Darst. der α -Halogenketone auf die α -Dichlor- und Trichlorketone ausgedehnt. *Dichloracetoxyisobuttersäure*, aus Dichloracetylchlorid und α -Oxyisobuttersäure, F. 95°; Chlorid, Kp.₁₃ 103°; Anilid, F. 99—100°. — *Oxyisobuttersäurecycloacetal des Dichlormethyläthylketons*, große Krystalle, F. 51°, Kp.₁₆ 124,5—125°. — α -Dichlormethyläthylketon, durch Hydrolyse des vorhergehenden Cycloacetals mit Hilfe eines Gemisches von Essigsäure und wss. HCl, Kp. 138,5—139°, liefert bei der Einw. von Hydroxylamin das Dioxim des Äthylglyoxals, F. 128°. — Das durch Chlorieren des gewöhnlichen Acetons erhaltliche Trichloraceton vom Kp. 172° kann nur das *Trichlor-1,1,3-propanon* sein. Zum Beweis dafür, daß in dieser Verb. nicht das Trichlor-1,1,1-propanon vorliegen kann, stellte Vf. letzteres nach dem l. c. erwähnten Verf. dar. Nach der bereits 1908 vom Vf. angewandten Methode, Einw. von *Trichloracetylchlorid* auf CH₃ZnJ, entsteht das Trichlor-1,1,1-propanon nur in geringer Menge, da sich als Hauptprod. das *Trichloracetat des Dimethyltrichlormethylcarbinols*, Prismen, F. 40°, bildet. Dieser Ester spaltet sich bei der Einw. von NH₃ in Trichloracetamid und Acetonchloroform.

Trichloracetoxyisobuttersäure, aus Trichloracetylchlorid und α -Oxyisobuttersäure, F. 117°; Chlorid, Kp.₁₈ 113°; Anilid, F. 100°. — *Oxyisobuttersäurecycloacetal des Methyltrichlormethylketons*, F. 98—99°, liefert bei der Hydrolyse durch Essigsäure und wss. HCl in guter Ausbeute *Trichlor-1,1,1-propanon*, bewegliche Fl. von ziemlich angenehmem, campherartigem Geruch, Kp. 134°, Kp.₄₈ 57°; Semicarbazon, wenig beständige Nadeln, F. 140° (Hg-Bad) unter Zers. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 1252—53. [9/12.* 1912].) DÜSTERBEHN.

W. Oechsner de Coninck und A. Raynaud, *Die Zersetzung der Formiate.* Bei der trocknen Dest. des Na-Formiats entstehen C, Na₂CO₃, NaOH, H₂O, CO₂, Ameisensäure, Acrolein und andere Prodd. — Verschiedene ameisen-saure Salze wurden mit Methyl- und Äthylalkohol erhitzt; dabei erfolgte partielle Zers. und B. von freier Ameisensäure. — Eine verd. Lsg. von Pb-Formiat zers. sich bei längerer Aufbewahrung unter B. von Ameisensäure. — U-Formiat zers. sich unter längerer Einw. von CH₃OH in Ameisensäure und Uranooxyd. (Revue générale de Chimie pure et appl. 15. 455—56. 29/12. 1912. Montpellier.) HENLE.

James William Mc Bain, Elfrieda Constance Victoria Cornish und Richard Charles Bowden, *Studien über die Konstitution von Seifen in Lösung: Myristinsäures und laurinsäures Natrium.* Die frühere Unters. (Journ. Chem. Soc. London 99. 191; C. 1911. I. 1461) wurde auf einige niederen Homologen der Stearinsäure bis zur Essigsäure hin ausgedehnt, wobei überall hohe Leitfähigkeiten gefunden werden, und zwar nimmt die Leitfähigkeit beim Aufsteigen in der homologen Reihe ab, während man eine Zunahme erwarten sollte, da die Leitfähigkeit wohl wesentlich freiem NaOH zuzuschreiben ist, und die Stearate wahrscheinlich am meisten hydrolysiert sind. Man muß also annehmen, daß die Adsorption in entgegengesetzter Richtung wirksam ist. Bei 90° laufen die Leitfähigkeitskurven für *Natriumpalmitat* und *Natriummyristat* in W. nahezu parallel; sie zeigen äh-

liche Anormalitäten wie die Kurve des Stearats, die beim *Natriumlaurat* ausgeglichen sind. Zwischen 40 und 90° besitzt die Leitfähigkeit des Myristats einen großen, für alle Konzentrationen aber fast gleichen Temp.-Koeffizienten, so daß Lage und Größe des Maximums und Minimums fast unverändert bleiben. Einige qualitative Beobachtungen deuten darauf hin, daß die Koagulierung eines Suspensoids oder die Gelatinisierung eines Emulsoids nicht notwendig mit einer Änderung des Dispersionsgrades verbunden sein müssen. Die Lsgg. von Natriumstearat und -palmitat sind leichter als W., die der niederen Homologen schwerer als Wasser. (Journ. Chem. Soc. London 101. 2042—56. Oktober 1912. Bristol. Univ. Chem. Department.)

FRANZ.

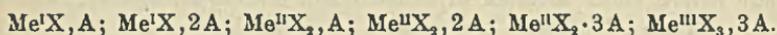
H. Volk, *Die Rotationsdispersion einiger gefärbter Lactate*. Nach COTTON zeigt sich an den Stellen selektiver Absorption ein Maximum, resp. Minimum der Rotationsdispersion. Die Messungen des Vfs. am Cu-, Ni- u. Co-Salz der Linksmilchsäure liefern einen weiteren experimentellen Beitrag zu dieser Regel. — Zur Darst. der *aktiven Milchsäure* neutralisiert man Milchsäure mit konz. NH_3 , löst Zinklactat in dem Sirup und impft nach dem Erkalten mit rechtsdrehendem Zn-NH_4 -Lactat. Das Salz, $\text{ZnNH}_4\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6 + 2\text{aq.}$, bildet dicke Prismen aus verd. NH_3 ; $[\alpha]_{\text{D}}^{18} = 6,05^\circ$ (2 g in 25 ccm W.). Es ergab sich $[\alpha]_{\text{D}}^{10} = 5,85^\circ$ für Rot, für Gelb 6,40, für Grün 8,25, für Hellblau 10,45 und für Dunkelblau 14,38° ($c = 4,0$ g). Der Verlauf der Rotationsdispersion ist also ein vollständig n., etwas auffallend ist nur der verhältnismäßig große Dispersionskoeffizient. — Das Cu-, Ni- u. Co-Salz wurde folgendermaßen gewonnen. Man kochte das Zn-NH_4 -Doppelsalz mit Barytwasser, leitete CO_2 ein, versetzte das Filtrat mit der äquivalenten Menge Cu-, Ni-, bezw. Co-Sulfat, filtrierte und verdampfte bis zur Krystallisation; schließlich wurde aus W. umkrystallisiert.

Kupferlactat, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3)_2\text{Cu} \cdot 1\text{H}_2\text{O}$; hellblaues Krystallpulver, grünblaue Krystalle aus A.; $[\alpha]_{\text{D}}^{10}$ für Grün = 15,4, für Hellblau 14,5, für Dunkelblau 12,9°. Die Rotation ist also anomal; nach dem blauen Ende des Spektrums hin zeigt sich ein deutlicher Abfall der Drehung. Wahrscheinlich liegt im Gelben, dem Gebiet der stärksten Absorption, ein Maximum, von dem aus nach beiden Seiten des Spektrums hin die Drehung abfällt. Um den Einfluß der Temp. festzustellen, führte man die Messungen auch bei 30 und 45° durch; $[\alpha]_{\text{D}}^{30}$ Grün = 13,0, Hellblau 12,2, dunkelblau 10,5; $[\alpha]_{\text{D}}^{45} = 11,5$, bezw. 10,5, bezw. 8,9. Mit Erhöhung der Temp. nimmt also die Drehung ab, der Charakter der Dispersion ändert sich jedoch nicht. — Ni-Lactat, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3)_2\text{Ni} + 4\text{H}_2\text{O}$; hellgrünes Krystallpulver; ll. in W.; verliert über H_2SO_4 2 Mol. H_2O . $[\alpha]_{\text{D}}^{18}$ Rot = 12,9, Gelb 17, Grün 12,9, Hellblau 12,5, Dunkelblau 10 ($c = 6,1768$ g). Auch hier liegt im Bereich der stärksten Absorption ein Maximum der Drehung. Merkwürdig ist die Linksdrehung des Salzes. Fällt man aus einer Lsg. das Ni durch NaOH aus, so zeigt die filtrierte Na-Lactatlg. die n. Rechtsdrehung. $[\alpha]_{\text{D}}^{30}$ Grün = 8,1, Hellblau 7,2; $[\alpha]_{\text{D}}^{45}$ Grün = 7,4, Hellblau 6,4. — Co-Lactat, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3)_2\text{Co} + 2\text{H}_2\text{O}$; hellrotes Krystallpulver; in W. bedeutend weniger l. als das Ni-Salz; verliert auf dem Wasserbade sein Krystallwasser. $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ Rot = 3,3, Gelb 22,1, Grün 25, Hellblau 18,5, Dunkelblau 17,5 ($c = 1,3054$ g). Im Grün, dem Gebiet der stärksten Absorption, liegt ein Maximum der Drehung; der Abfall von Grün nach beiden Seiten ist in diesem Falle sehr stark. $[\alpha]_{\text{D}}^{30}$ Rot = 3,1, Gelb 19,2, Hellblau 16,4, Dunkelblau 13,6; $[\alpha]_{\text{D}}^{45}$ Rot = 3,1, Gelb 19,7, Hellblau 15,8, Dunkelblau 11,1. Auch hier zeigt sich ein Abfall der Drehung durch die Temp. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3744—48. 28/12. [9/12.] 1912. Münster i. W. Chem. Inst.)

JOST.

P. Pfeiffer und **J. v. Modelski**, *Verhalten der Aminosäuren und Polypeptide gegen Neutralsalze*. I. Mitteilung. Die Aminosalze und Polypeptide geben mit

Neutralsalzen gut krystallisierte, chemisch einheitliche Verbb., die nach stöchiometrisch einfachen Verhältnissen zusammengesetzt sind; diese Verbb. existieren auch in wss. Lösung. Sie lassen sich nach 2 Verff. darstellen: Nach der einen Methode läßt man die wss. Lsg. des Komponenten bei gewöhnlicher Temp. langsam an freier Luft verdunsten oder dampft auf dem Wasserbade zur Krystallisation ein; das zweite Verf. besteht darin, daß man die wss. Lsg. der Komponenten mit A. versetzt und im geschlossenen Gefäß der freiwilligen Krystallisation überläßt. Es wurde vor allem das Additionsvermögen des *Glykokolls* untersucht. Mit KCl und KNO₃ konnten keine Verbb. erhalten werden, wohl aber mit LiCl. Vor allem liefern die Halogenverbb. das Ba, Ca, Sr u. Mg wohldefinierte Verbb., und zwar vorherrschend solche, die auf 1 Mol. Halogenid 2 Mol. Glykokoll u. eine wechselnde Anzahl Wassermoleküle enthalten. Von Salzen mit 3-wertigem Metall wurden mit LaCl₃ Verbb. dargestellt. Die bisher isolierten Additionsprodd. lassen sich auf die folgenden Typen zurückführen:



Die Verbb. entstehen wahrscheinlich durch Neutralisation beider salzbindenden Gruppen der Aminosäuren; sie werden als Amphisalze bezeichnet. Demnach würde z. B. die Verb. $\text{Me}^{\text{II}}\text{X}_2 \cdot 2\text{NH}_2 \cdot \text{R} \cdot \text{COOH}$ die Konstitutionsformel $\text{Me}^{\text{II}}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{R} \cdot \text{NH}_2 \text{X})_2$ besitzen. Die durch die verschiedensten Ca-, Sr- u. Ba-Salze bewirkte Erhöhung der Löslichkeit des Glykokolls erklärt sich durch B. des Amphisalzes in der Lsg., das zu einem bestimmten Gleichgewichtszustand in komplexe Ionen dissoziiert, etwa $[\text{Me}^{\text{II}}(\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH})_2]^{++}$ und $[\text{X}(\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH})_2]^-$. Die Reihenfolge der negativen Reste der Erdalkalisalze ist, nach ihrer abnehmenden Wirksamkeit geordnet: $\text{ClO}_4 \rightarrow \text{NO}_3 \rightarrow \text{Br} \rightarrow \text{Cl} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2$; von den positiven Resten ist Ca bedeutend wirksamer als Sr u. Ba. Die ausfallende Wrkg. mancher Salze auf gelöste Aminosäuren erklärt sich dagegen aus der B. von Verbb. zwischen Metallsalz, resp. dessen Ionen und Lösungsmittel, mithin aus der B. von Solvaten. Die beobachteten Löslichkeitsänderungen kommen durch kombinierte Wrkg. der beiden beschriebenen nebeneinander sich abspielenden Vorgänge zustande. Im Anschluß wird darauf hingewiesen, daß durch den Nachweis der Existenz von Aminosäuresalzadditionsverbb. die Ansicht, daß die aus wss. Lösung durch Aussalzen erhaltenen Eiweißsalzkomplexe in die Klasse der echten chemischen Verbb. gehören, sehr an Wahrscheinlichkeit gewinnt. Vor allem sind danach als chemische Verbb. aufzufassen: Die durch Zusatz von A. aus wss. Lsg. erhaltenen stark calciumsalzhaltigen Eiweißndd., das Kollagen der Knochensubstanz und die bei der Lsg. der Globuline in salzhaltigem W. entstehenden Körper. Die von GALEOTTI (Ztschr. f. physiol. Ch. 48. 473; C. 1906. II. 1272) angeführte Tatsache, daß die Löslichkeit von Globulin in wss. Magnesiumsulfatlsg. durch ein Maximum geht, findet ein Analogon im Verhalten des Leucins gegen wss. Lsgg. von SrCl₂, indem nach Erreichung eines Maximums für die Löslichkeitserhöhung konzentriertere SrCl₂-Lsgg. geringe aussalzende Wrkgg. zeigen.

Experimenteller Teil. *Diglykokollbariumchlorid*, BaCl₂, 2NH₂ · CH₂ · COOH, H₂O, durch Lösen von 1 Mol. BaCl₂ und 2 Mol. Glykokoll im W. und Eindampfen, resp. langsames Eindunsten der wss. Lsg. bei gewöhnlicher Temp. oder auch durch Zusatz von A. bis zur eben bleibenden Trübung; in W. II. mit neutraler Rk., swl. auch in h. A.; große, farblose, durchsichtige Krystalle mit rhombischen Begrenzungsflächen; luftbeständig; verliert bei 150—180° H₂O unter gleichmäßiger Verwitterung; der Rückstand schm. beim Erhitzen bis 250° nicht. — *Diglykokollbariumbromid*, BaBr₂, 2NH₂ · CH₂ · COOH, H₂O, durch langsame Verdunstung einer wss. Lsg. von 1 Mol. BaBr₂ und 2 Mol. Glykokoll in schön ausgebildeten, durchsichtigen, farblosen, tafelförmigen Krystallen; umkrystallisiert aus W. unter Zusatz

eines Tropfens Essigsäure; verliert bei 110—180° allmählich H_2O ; schmilzt bei raschem Erhitzen bei ca. 180° unter Bläschenbildung; ll. in W. mit neutraler Rk., swl. auch in h. A.

Diglykokollstrontiumchlorid, $SrCl_2 \cdot 2NH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH \cdot 3H_2O$, durch langsames Eindunsten einer wss. Lsg. von 1 Mol. $SrCl_2$ und 2 Mol. Glykokoll bei gewöhnlicher Temp. in farblosen, durchsichtigen, strahlenförmig angeordneten Krystallen; ll. in W. mit neutraler Rk., swl. auch in h. A.; sintert bei 75—80° und gibt bei höherer Temp. H_2O ab unter Bläschenbildung; der Rückstand besteht aus $SrCl_2 \cdot 2NH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$. — *Diglykokollstrontiumbromid*, $SrBr_2 \cdot 2NH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH \cdot 3H_2O$, analog der $SrCl_2$ -Verb.; strahlenförmig angeordnete, prismatische, durchsichtige, farblose Krystalle; ll. in W. mit neutraler Rk., swl. in h. A.; geben bei ca. 94° eine klare, dickfl. Schmelze unter vorherigem Erweichen und verlieren bei höherer Temp. H_2O . — *Diglykokollcalciumchlorid*, $CaCl_2 \cdot 2NH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH \cdot 4H_2O$, durch langsames Eindunsten einer schwach essigsauren, wss. Lsg. von 1 Mol. $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ und 2 Mol. Glykokoll; farblose, durchsichtige, prismatische Nadeln aus schwach essigsäurehaltigem H_2O ; luftbeständig; all. in W. mit neutraler Rk., swl. in sd. Alkohol; schmilzt bei 68°; gibt neben P_2O_5 unter gleichmäßiger Verwitterung $3\frac{1}{2}$ Molekül H_2O ab und verliert den Rest des Wassergehaltes bei 100°. — *Diglykokollcalciumbromid*, $CaBr_2 \cdot 2CH_2 \cdot NH_2 \cdot COOH \cdot 4H_2O$, analog der $CaCl_2$ -Verb.; farblose, durchsichtige, flache Nadeln; luftbeständig; ll. in W. mit neutraler Rk., fast unl. in h. absol. A.; sintert beim Erhitzen, ohne bestimmten F. zu zeigen.

Diglykokollmagnesiumchlorid, $MgCl_2 \cdot 2CH_2 \cdot NH_2 \cdot COOH \cdot 2H_2O$, durch langsames Eindunsten einer wss. Lsg. von 1 Mol. $MgCl_2$ und 2 Mol. Glykokoll; farblose, luftbeständige, zu Drusen verwachsene Krystalle, l. in W. mit neutraler Rk., fast unl. in sd. absol. A.; sintert bei 215—220°. — *Diglycylglycincalciumchlorid*, $CaCl_2 \cdot 2NH_2 \cdot CH_2 \cdot CO-NH \cdot CH_2 \cdot COOH$, durch langsames Eindunsten einer wss. Lsg. von 1 Mol. kryst. $CaCl_2$ und 2 Mol. Glycylglycin bei gew. Temp.; durchsichtige, farblose, luftbeständige Krystalle von wechselnden Umrißformen; ll. in W. mit neutraler Rk., swl. in sd. absol. A.; bleibt beim Erhitzen bis 250° ganz unverändert. — *Mono-glycylglycylithiumchlorid*, analog erhalten aus wss. Lsg. von 1 Mol. $LiCl$ u. 2 Mol. Glycylglycin; durchsichtige, farblose, luftbeständige Nadelchen; ll. in W. mit neutraler Rk., swl. in sd. absol. A.; schm. noch nicht bei 250°. — *Dialanincalciumchlorid*, $CaCl_2 \cdot 2NH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot COOH \cdot 2H_2O$, aus der wss. Lsg. von 1 Mol. $CaCl_2$ u. 2 Mol. d,l-Alanin, farblose Nadeln. — Am Schlusse werden die Verss. zur Darst. von Verb. des Glykokolls mit KNO_3 , KCl und KBr beschrieben, deren Darst. nicht gelang. (Ztschr. f. physiol. Ch. 81. 329—54. 30/10. [18/9.] Zürich. Chem. Univ.-Lab.)

FÖRSTER.

Emil Abderhalden und Karl Kantzsch, *Fäulnisversuche mit d-Glutaminsäure und Studien über die γ -Aminobuttersäure*. Im Gegensatz zu ACKERMANN, der bei einem Fäulnisvers. mit 50 g Glutaminsäure 2,1 g des Goldsalzes der γ -Aminobuttersäure isolierte (Ztschr. f. physiol. Ch. 69. 273; C. 1911. I. 474), wurde bei Fäulnisverss. mit Glutaminsäure, die sich hinsichtlich der Temp. u. der Zeitdauer von den ACKERMANNschen Verss. unterschieden, keine B. von γ -Aminobuttersäure festgestellt. Um für die Verss. die nötigen Grundlagen zur Isolierung der erwarteten γ -Aminobuttersäure zu haben, wurde diese synthetisch dargestellt u. vor allem ihr Verhalten bei der Veresterung, der freie Ester u. sein Verhalten bei der Dest. untersucht. Die Estermethode liefert gute Resultate. Ein wichtiges Erkennungsmittel der γ -Aminobuttersäure ist ihre optische Inaktivität.

Darstellung der γ -Aminobuttersäure. Die Darst. des als Ausgangsmaterial verwandten *Piperylurethans* nach SCHOTTEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 15. 425; C. 82. 395) wurde in der Weise modifiziert, daß das Piperidin, in großem

Überschuß von Ä. gel., mit Chlorkohlensäureäthylester zusammengebracht wurde, wodurch gemäßigte Rk. erzielt wird. Ausbeute 93% der Theorie. Farbloses Öl vom Kp. 211—212°. Das gebildete Piperidinchlorhydrat wird abfiltriert oder durch Ausschütteln mit W. entfernt; es läßt sich nach Zusatz einer genügenden Menge Alkali gleichfalls zur Darst. von Piperylurethan verwenden. Das Piperidylurethan wurde nach S. GABRIEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 23. 1770; C. 90. II. 313) mit konz. HNO₃ in γ -Aminobuttersäure übergeführt. Die am Ende des Verf. erhaltene konz. wss. Lsg. (l. c.) gibt schon bei Zusatz von etwas Methylalkohol Abscheidung ganz reiner γ -Aminobuttersäure; schm. bei 203° unter Gasentw. Bei Ausbleiben der Krystallisation wird die fast völlig eingedunstete Lsg. in der 10-fachen Menge Methylalkohol aufgenommen. Durch Hinzufügen von W. bis zur Trübung und mehrstündigem Stehen im Eisschrank werden rosettenartig angeordnete Nadeln erhalten, die nach dem Umkrystallisieren aus wss. A. den F. 203° hatten. Aus 25 g Piperylurethan wurden 5,5 g Säure erhalten. γ -Aminobuttersäure ist all. in W., unl. in Ä., Chlf., absol. A., etwas l. in h. Methylalkohol. Aus methylalkoh. Lsg. werden durch Ä. farblose, mkr. Nadelchen erhalten. Die S. ist nicht zerfließlich; die wss. Lsg. gibt mit wss. CuO-Suspension kein Kupfersalz und mit alkoh. Pikrinsäure- u. Prikolonsäurelsgg. keine Fällungen; mit 10%ig. Phosphorwolframsäurelsg. gibt sie zunächst wieder verschwindende, dann bleibende weiße Fällung, l. beim Erhitzen oder in viel k. W.; l. in überschüss. verd. HNO₃, unl. in NH₃ (Unterschied vom Pyrrolidon).

γ -Aminobuttersäurechlorhydrat, C₄H₉NO₂·HCl, in reichlicher Ausbeute durch Lösen der reinen S. in wenig konz. HCl u. Zusatz weniger cem A. und des fünf-fachen Volumens Ä., in farbloser, seidenartiger, in Federn verwachsener Krystallmasse vom F. 135—136°; etwas l. in absol. A., sl. in W.; schwach hygroskopisch. — (C₄H₉NO₂)₂H₂PtCl₆, orangegelbe, prismenartige Krystalle; schm. gegen 220° unter völliger Schwarzfärbung u. starkem Aufschäumen; sl. in W., l. in Methylalkohol, swl. in absol. A., unl. in Ä. — Goldsalz der γ -Aminobuttersäure, orangegelbe, monokline Krystalle; schm. bei 138—139° und zers. sich bei ca. 225° unter Aufschäumen; sl. in W., Methyl- u. Äthylalkohol, wl. in Ä., unl. in Bzl. — γ -Aminobuttersäureäthylester, durch Behandlung einer Lsg. der γ -Aminobuttersäure mit der 20-fachen Menge absol. A. mit trockenem HCl-Gas, Eindampfen u. Zers. des ausgeschiedenen Chlorhydrats in alkoh.-äth. Lsg. mit NH₃, Öl vom Kp.₁₂ 75—77°. Eine zweite Fraktion vom Kp.₁₂ 130—132° bestand aus dem Anhydrid der γ -Aminobuttersäure. — Im Anhang wird ein Versuch beschrieben, Pyrrolidincarbonsäure mittels des Bacillus butyricus in Pyrrolidincarbonensäure überzuführen, der negatives Resultat hatte. (Ztschr. f. physiol. Ch. 81. 294—314. 30/10. [13/9.] 1912. Halle a. S. Physiol. Inst. d. Univ.)

FÖRSTER.

Adolf Jolles, *Einiges über die Umwandlungen und den Zerfall der Kohlenhydrate*. Vortrag über die Forschungsergebnisse, die der Vf. bei der Unters. der Einw. sehr verd. Laugen auf die verschiedenen Zuckerarten erzielte. Es wird die Veränderung des Drehungsvermögens und die Oxydation der Zuckerarten in schwach alkal. Lsg., das Auftreten von Glucuronsäure und die Rolle der Glucuronsäure für die Entgiftung im menschlichen Organismus besprochen. (Österr. Chem.-Ztg. [2] 15. 328—32. 15/12. 1912. Wien.)

JUNG.

William Ringrose Gelston Atkins und Emil Alphonse Werner, *Über den Einfluß von Salzen auf die dynamische Isomerie von Ammoniumrhodanid und Thioharnstoff*. (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 101. 1174; C. 1912. II. 1346.) Da nach den höheren Schmelzpunkten der Verb. [SC(NH₂)₂]₂·KJ und [SC(NH₂)₂]₂·RbJ und anderer Additionsverb. dem Thioharnstoff in diesen Verb. größere Beständig-

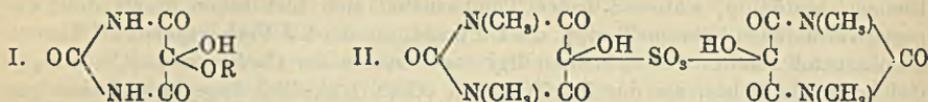
keit zuzukommen scheint, wurde der Einfluß verschiedener Alkalihalogenide auf die Umwandlung von Ammoniumrhodanid und Thioharnstoff studiert. Es wurde die Wrkg. von Wärme (174°) auf die Verb. $[CS(NH_2)_2]_n \cdot KSCN$ untersucht; die Anwesenheit von Kaliumrhodanid hat anscheinend keinen praktischen Einfluß auf die Isomerisation. Die Verb. $[SC(NH_2)_2]_4 \cdot KJ$ ist bei niedrigeren Temp. (142°) vollkommen beständig, während freier Thioharnstoff sich hier schon umwandelt; dagegen verläuft bei höheren Temp. die Umwandlung der KJ-Verb. rascher als die von Thioharnstoff allein. Die Geschwindigkeitskonstante der *Caesiumverb.* $[CS(NH_2)_2]_4 \cdot CsJ$ ist wenig höher, die der *Rubidiumverb.* $[CS(NH_2)_2]_4 \cdot RbJ$ dagegen viel niedriger als die der Kaliumverb. — Durch Zusatz von Alkalihalogeniden (Chloride, Bromide und Jodide von K, Na und NH₄) wird die Umwandlung des nicht salzartigen Isomeren gesteigert, die des salzartigen verringert. Diese Wrkg. zeigt sich in ausgesprochenerem Maße bei NaJ·2H₂O als bei KJ. Bei Ggw. von Jodiden schreitet die Umwandlung am meisten vor, mit einem großen Überschuß von NaJ wird der gesamte Harnstoff umgewandelt. Bei Ggw. von Bromiden scheint mehr Thioharnstoff unverändert zu bleiben als bei Ggw. von Chloriden (ausgenommen bei K). Abgesehen vom Fall des NaJ vermindert sich die Umwandlungsmenge in der Reihe: Na, K, NH₄.

Additionsverbindungen von Thioharnstoff mit Jodiden. Es wurden die alkoh. Lsgg. des Thioharnstoffs und des Jodids gemischt, nötigenfalls wurde erhitzt. Schließlich wurde aus absol. A. umkrystallisiert. — *Verb. mit Hydrazinjodid*, $C_4H_{16}N_8S_4 \cdot N_2H_4 \cdot HJ$; seidenglänzende Nadeln; F. 136°. — *Verb. mit Hydroxylaminjodid*, $C_4H_{16}N_8S_4 \cdot NH_2OH \cdot HJ$; Nadeln; F. 178°. — *Verb. mit Aminoguanidinhydrojodid*, $C_4H_{16}N_8S_4 \cdot CN_4H_6 \cdot HJ$; seidenglänzende Nadeln; F. 174°. — *Verb. mit Pyridinhydrojodid*, $C_2H_5N_2S_2 \cdot C_5H_5N \cdot HJ$; Nadeln; F. 157°. — *Verb. mit Pyridinmethyljodid*, $C_2H_5N_4S_2 \cdot C_2H_5N \cdot CH_3J$; flache Prismen; F. 144°. — *Verb. mit Chinolinhydrojodid*, $C_2H_5N_4S_2 \cdot C_9H_7N \cdot HJ$; Rosetten von gelben Nadeln; F. 137°. — *Verb. mit Chinolinmethyljodid*, $C_2H_5N_4S_2 \cdot C_9H_7N \cdot CH_3J$; Nadeln von der Form der Tetra-thioharnstoffverb. b.; F. 134°. — *Verb. mit Chinolinäthyljodid*, $C_2H_5N_4S_2 \cdot C_6H_7N \cdot C_2H_5J$; kanariengelbe Prismen; F. 126°. — *Verb. mit Trimethyläthylammoniumjodid*, $C_2H_5N_4S_2 \cdot (CH_3)_3N(C_2H_5)J$; Prismen; F. 141°. — *Verb. mit Tripropylaminhydrojodid*, $C_2H_5N_4S_2 \cdot (C_2H_5)_3NHJ$; mkr. Nadeln; F. 166°. — *Verb. mit Methyltripropylammoniumjodid*, $C_2H_5N_4S_2 \cdot N(C_2H_5)_3 \cdot CH_3J$; Prismen oder Nadeln; F. 128°. — *Verb. mit Triäthylpropylammoniumjodid*, $C_2H_5N_4S_2 \cdot N(C_2H_5)_3 \cdot C_3H_7J$; nadelähnliche Krystalle; F. 165°. — *Verb. mit Phenyläthyläthylammoniumjodid*, $C_2H_5N_4S_2 \cdot NC_2H_5(C_2H_5)_2 \cdot C_2H_5J$; Prismen; F. 112°; zers. sich bei höherer Temp. unter Mercaptanbildung. — Tetramethylammoniumjodid gibt (wie NaJ) keine Verb. mit Thioharnstoff, doch kann bei Ersatz nur eines Methyls durch Äthyl eine Verb. isoliert werden. Aus Aminoguanidinhydrojodid konnte, trotzdem beide Körper sich vereinigen, keine Verb. erhalten werden. — Während einfache Ammoniumbasen und primäre Amine Tetra-thioharnstoffverb. liefern, rufen tertiäre Amine u. quarternäre Basen anscheinend stets B. von Dithioharnstoffverb. hervor. (Journ. Chem. Soc. London 101. 1982—91. Oktober 1912. Univ. Chem. Abt. Trinity Coll. Dublin.)

BLOCH.

Heinrich Biltz, *Alloxananhydrid und seine Methyl-derivate*. Die Anhydride der Alloxane sind intensiv gelb gefärbte Verb., die sich im Vakuum unverändert destillieren und sublimieren lassen. Sie sind all. in Alkoholen zu tiefgelben bis orangefarbenen Lsgg., deren Farbe sich beim Einleiten von HCl aufhellt; aus den genügend konz. Lsgg. krystallisieren Alkoholate, die den Phenolaten von BOEHRINGER & Söhne (D.R.P. 114904; C. 1900. II. 1091) und der Formel I. entsprechen. Weiterhin wurden Sulfit-derivate der Alloxane erhalten, die aus 2 Mol. des Alloxans und einem Mol. der schwefeligen S. zusammengesetzt sind. — Aus vorliegender Unters.

geht hervor, daß das wasserfreie Alloxan in seinem Äußern dem Chinon recht ähnlich ist (vgl. PILOTY, LIEBIGS Ann. **333**. 36; C. 1904. II. 768); doch finden diese Eigenschaften auch eine ausreichende Erklärung in der Nachbarstellung der drei CO; die Farbstoffbildungen, die die Alloxane eingehen, erscheinen am besten nach der PILOTYSchen Auffassung erklärbar.



Alloxananhydrid, $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4\text{N}_2$, B. aus käuflichem Alloxantetrahydrat, Überführen desselben in das Monohydrat im Vakuumexsiccator über konz. H_2SO_4 und Entfernen des letzten Mol. W. im Vakuum einer Quecksilberluftpumpe bei $210\text{--}220^\circ$; satt reingelbe, rhombische Krystalle, rötet sich schwach von 230° an und schm. unter Zers. bei 256° (k. Th.); sehr reichlich l., wenn auch langsam, in W., Aceton, reichlich in A., Methylalkohol u. Eg. (Löslichkeit ca. 8—9), wl. in Chlf., Essigester, Essigsäureanhydrid, Toluol, PAe., unl. in Ä.; läßt sich aus Aceton oder wasserfreier Essigsäure bei peinlichem Ausschlusse von W. unverändert umkrystallisieren; ist trocken an der Luft ziemlich beständig. — Der F. der Alloxanhydrate ist wenig charakteristisch; das Tetrahydrat beginnt bei ca. 130° sich zu röten; bei 180° zeigen sich beginnende Zersetzungserscheinungen; bei $250\text{--}255^\circ$ (k. Th.) findet lebhaftere Zers. statt; das Monohydrat rötet sich von 180° ab und zers. sich bei $253\text{--}256^\circ$ (k. Th.), wobei Alloxananhydrid neben Umsetzungsprodd. zurückbleibt. Das Monohydrat l. sich in w. Eg. langsam zu einer gelben Lsg., aus der sich beim Abkühlen ein Gemisch von wasserfreiem Alloxan und viel Monohydrat ausscheidet. Ein ähnliches Gemisch entstand aus Monohydrat, Eg. u. Essigsäureanhydrid bei 100° .

Methylalloxananhydrid, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_2$, B. aus dem Monohydrat in derselben Weise, wobei aber die Temp. nicht über 160° steigen darf; gelbe, rhombische Krystalle mit starker Streifung, aus Eg., sintert von ca. 145° ab, schm. bei $154\text{--}156^\circ$ (k. Th.) unter Zers.; sl. in Aceton, W., A., Methylalkohol, Eg. (Löslichkeit ca. 66); zl. in Essigester; wl. oder unl. in Chlf., Bzl., PAe., Ä. Das Monohydrat (vgl. FISCHER, CLEMM, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **30**. 3091; C. **98**. I. 325) rötet sich von ca. 120° an und schm. unter Zers. bei 156° (k. Th.). — *Dimethylalloxananhydrid*, $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4\text{N}_2$, B. aus dem im Vakuumexsiccator erhaltenen Monohydrat schon im Vakuum der Wasserstrahlluftpumpe bei $200\text{--}220^\circ$; sublimiert bei ca. 260° ; gelbe Rhomboeder oder kurze Säulen, aus einer HCl-haltigen Lsg. in Benzylecyanid oder o-Tolylycyanid, F. $270\text{--}272^\circ$ (k. Th.) fast ohne Zers. nach geringem Sintern; sublimierte Präparate zeigten einen niedrigeren F.; ohne HCl-Zusatz krystallisierten aus o-Tolylycyanid tafelige Krystallaggregate mit rhombischen Begrenzungen oder sägeförmig ausgeschnittenen Kanten; läßt man die Lsgg. offen an der Luft stehen, so bilden sich neben den gelben Krystallen des Anhydrids farblose, sechsseitige Täfelchen eines Hydrats; die festen Krystalle des Anhydrids sind gegen Flüchtigkeit bemerkenswert beständig. Das Dimethylalloxananhydrid ist sehr reichlich l. in wasserfreiem A., Eg. (Löslichkeit ca. 10), Aceton u. W., reichlich in Bzl., Chlf., kaum l. in den übrigen Lösungsmitteln. Kann mit einiger Vorsicht aus Bzl. oder Chlf. umkrystallisiert werden. Die Lsgg. sind, mit Ausnahme der wss. und alkoh. satter gefärbt als der feste Stoff. Das Monohydrat rötet sich von 125° ab und zers. sich bei ca. 250° ; das Dihydrat schäumt bei $95\text{--}105^\circ$, erstarrt dann wieder zu einer festen, gelblichen M., die sich bei weiterem Erhitzen etwas rötet und sich zwischen 220 u. 250° (k. Th.) unscharf zers. — Ein Vergleich der Eigenschaften der drei Alloxananhydride zeigt nicht eine mit der Zahl der Methyle steigende Änderung. — Eine Messung der Krystalle wurde von SIEGFRIED RIEDEL vorgenommen (vgl. Original);

gemeinsam sind den drei Stoffen die gelbe Farbe, die tafelförmige Ausbildung und der sechseckige Grundriß. Die beiden Methylderivate stimmen in den Prismenwinkeln ziemlich überein; doch ist eine kristallographische Beziehung zum Alloxan nicht ohne weiteres ersichtlich.

Alkoholate der Alloxane. (Nach Verss. von E. Topp.) Über ihre B. vgl. die Einleitung. Mit W. gehen die Alkoholate, anders als die Phenolate, glatt u. leicht in Hydrate über. — *Alloxanäthylalkoholat*, $C_8H_8O_5N_2$, Prismen mit schräger Endigung, sll. in A., schäumt bei 125—135° auf; der orangegelbe Rückstand erstarrt, rötet sich bei weiterer Temperatursteigerung und schm. bei 252—254° (k. Th.) unter Zers. — *Alloxanmethylalkoholat*, $C_8H_8O_5N_2$, lanzettlich zugespitzte Prismen oder wetzsteinförmige Krystalle, schäumt bei 115—125° auf, zers. sich bei ca. 235° (k. Th.). — *Alloxanbenzylalkoholat*, $C_{11}H_{10}O_5N_2$, wetzsteinförmige Krystalle und zugespitzte Prismen, verliert bei ca. 200° Benzylalkohol und schm. unter Zers. bei 255—256° (k. Th.); Prismen mit schräger Endfläche, aus Aceton + etwas Chlf., zers. sich von ca. 200° ab; sll. in Aceton, Essigester, kaum l. in Bzl., Chlf.; spaltet sich mit W. auf zu Benzylalkohol u. Alloxanhydrat. — *Methylalloxanäthylalkoholat*, $C_7H_{10}O_5N_2$, tafelförmig ausgebildete Kryställchen, gibt bei ca. 125° den Alkohol unter Aufschäumen ab, zers. sich von ca. 150° (k. Th.) ab. — *Dimethylalloxanäthylalkoholat*, $C_8H_{12}O_5N_2$, vierseitige Prismen mit dachförmigem Ende von monoklinem Habitus; F. 95°, zers. sich von 230° ab. — *Dimethylalloxanmethylalkoholat*, $C_7H_{10}O_5N_2$, sechseitige Täfelchen, F. 90° zu einer farblosen Schmelze, die bei Temperatursteigerung Methylalkohol abgibt, hell wird, erstarrt und sich von 230° ab zers. — *Dimethylalloxanbenzylalkoholat*, $C_{12}H_{14}O_5N_2$, Krystalle, F. 185—189°, zers. sich unter Rötung bei 240—250° (k. Th.), spaltet sich beim Erwärmen mit W. in Benzylalkohol und Dimethylalloxanhydrat.

Wasserfreies Alloxanphenolat, $C_{10}H_8O_5N_2$, B. aus Alloxananhydrid u. Phenol in Eg. mit HCl; rhombisch-hemiedrische (?) Zwillinge mit abgestumpften Ecken, aus wasserfreiem Aceton + Chlf., rötet sich von 220° ab, zers. sich bei 240—245°; sehr reichlich l. in Aceton, mäßig in Eg., wl. in Essigester, Chlf., Bzl., unl. in Lg. — *Alloxan-p-kresolat*, $C_{11}H_{10}O_5N_2$, B. analog; zers. sich bei 228—230° (k. Th.); sll. in Aceton, Essigester, kaum l. in Chlf. und Bzl.; zl. in sd. W., wl. in k. W.; die wss. Lsg. zeigt Fäkalgeruch. — *Dimethylalloxan-p-kresolat*, $C_{12}H_{14}O_5N_2$, B. aus Dimethylalloxananhydrid und p-Kresol in Eg. mit Chlf.; meist sechseitige Prismen von monoklinem Habitus mit dachförmiger Endigung; sll. in Aceton, Eg., Essigester; ll. in W., swl. in Bzl., Chlf., kaum l. in Lg.; F. 105°, zers. sich bei 240—250° (k. Th.).

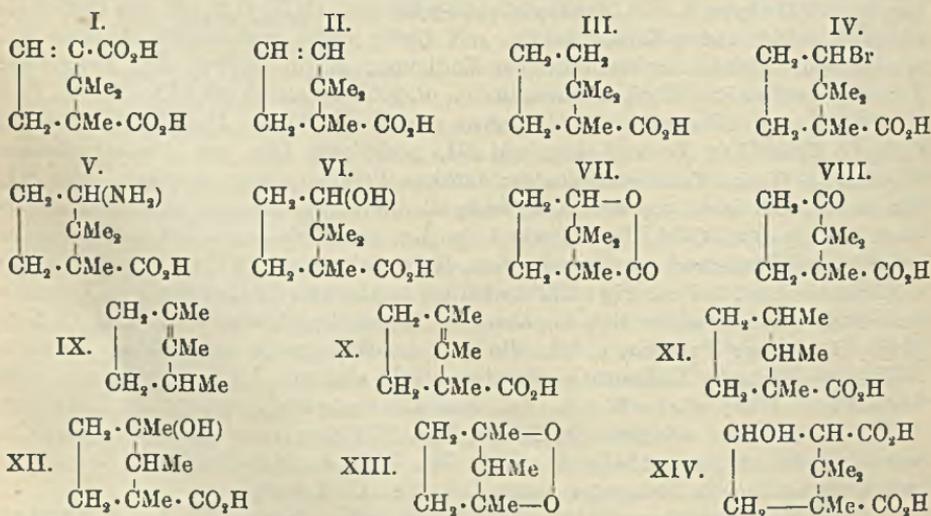
Sulfite der Alloxane. (Nach Verss. von J. Kartte.) *Dimethylalloxansulfite*, $C_{12}H_{14}O_{11}N_4S \cdot 4H_2O$, B. aus einer mit SO_2 gesättigten Lsg. von Dimethylalloxandihydrat in W. im Vakuumexsiccator; farblose Prismen, hygroskopisch, hält SO_2 fest; bildet sich nicht aus dem Anhydrid; sll. in W., A., weniger in Aceton, Essigester, wl. in Bzl., Chlf., Eg., kaum l. in Ä.; zers. sich gegen 75° unter Abgabe von SO_2 , der Rückstand wird wieder fest, färbt sich gegen 180° rot u. schm. unter beginnender Zers. bei ca. 270—272°; wird bei tagelangem Aufbewahren im Vakuumexsiccator gelblich unter SO_2 -Abgabe. — *Monomethylalloxansulfite*, $C_{10}H_{10}O_{11}N_4S \cdot 4H_2O$, B. analog; Prismen, u. Mk., die sich am Ende meist meißelförmig zu einer leicht abgescrägten Endkante verjüngten; färbt sich von 110° ab gelb, zers. sich bei ca. 148—150°; sll. in W., A., Eg., Essigsäureanhydrid, weniger in Essigester, Chlf., unl. in Ä. — *Alloxansulfite*, $C_8H_6O_{11}N_4S$, Blättchen von rhombischem Habitus, aus W., schäumt gegen 184° auf, sll. in W., ll. in A., Methylalkohol, Essigsäureanhydrid, weniger in Essigester, kaum l. in Eg., Chlf. und Ä.

Einwirkung der Alloxananhydride auf Harnstoffe. (Nach Verss. von J. Kartte.) Bei der Einw. von Dimethylalloxananhydrid auf Dimethylharnstoff in A., Essigsäure oder Chlf. entsteht ebenso wie aus Dimethylalloxanhydrat *Allokaffein* (vgl. Ber. Dtsch.

Chem. Ges. 43. 1604; C. 1910. II. 296). — Aus Alloxananhydrid und Dimethylharnstoff entstand in A. oder Eg. bei 70—80° 7,9-Dimethylharnsäureglykol (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1514; C. 1910. II. 294). — Die Umsetzungen von Harnstoffen mit wasserfreien Alloxanen erfolgen also in gleichem Sinne wie mit den Alloxanhydraten.

Über die Gewinnung von Dimethyl- und Tetramethylalloxantin. (Unter Mitarbeit von K. Strufe.) Tetramethylalloxantin, B. aus Kaffein in konz. HCl u. W. bei ca. 50° mit Kaliumchlorat, Abkühlen mit Eis, Abfiltrieren vom ausgefallenen Apokaffein u. Isoapokaffein u. Behandlung der Lsg. unter Eiskühlung mit Stannochlorid. Durch schwaches Erwärmen in W. mit konz. HNO₃ wird es in Dimethylalloxan übergeführt. Das Auftreten von Dimethyldialursäure als Nebenprod. (vgl. ANDREASCH, Monatshefte f. Chemie 16. 19; C. 95. I. 842) bei der Reduktion mit Stannochlorid wurde nicht beobachtet. — Dimethylalloxantin, B. in analoger Weise aus Theobromin; der beim Behandeln mit Kaliumchlorat (s. o.) und Abkühlen mit Eis entstehende Nd. bestand hier wesentlich aus 3,7-Dimethylharnsäureglykol. — Dimethylalloxantin gibt mit HNO₃ Methylalloxan, C₆H₈O₆N₂. — Nach ihren Eigenschaften bilden die drei Alloxantine ebensowenig eine Reihe mit steigenden oder fallenden Werten wie die drei Alloxane. — Alloxantin wird von 225° ab gelb und zers. sich bei 253—255°, Dimethylalloxantin wird von 195° ab gelb und zers. sich bei 210 bis 215° und Tetramethylalloxantin wird von 210° ab gelb und zers. sich bei 245°. Die Löslichkeiten der drei Stoffe in sd. W. betragen ca. 6, 55, 11. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3659—75. 28/12. [28/11.] 1912. Breslau. Chem. Univ.-Lab.) BUSCH.

J. Bredt, I. Über neue Darstellungsweisen der Camphonensäure (γ -Lauronolsäure) und deren Beziehungen zur Laurolessäure (Lauronolsäure). Vf. weist darauf hin, daß verschiedene in der Literatur vorgekommene Verwechslungen es notwendig machen, die Lauronolsäurenomenklatur auf Grund der heute mit Sicherheit bekannten Konstitutionen dieser Verb. abzuändern. Folgende Zusammenstellung gibt die Konstitutionsformeln der Hauptrepräsentanten dieser Gruppe: Dehydrocamphersäure (I.), Camphonensäure (bisher γ -Lauronolsäure genannt) (II.), Camphonansäure (III.), Bromcamphonansäure (IV.), Aminocamphonansäure (V.), Camphonol-



säure (früher Oxylauronsäure oder Hydroxylauronsäure genannt) (VI.), Camphonolacton (früher Isocampholacton genannt) (VII.), Camphononsäure (VIII.), Laurolen-

(IX.), *Laurolessäure* (bisher *Lauronolsäure* genannt) (X.), *Laurolessäure* (bisher *Dehydrolauronolsäure* genannt) (XI), *Laurolessäure* (früher als *Campholactonhydroxy-säure* oder als *Oxydihydrolauronolsäure* bezeichnet) (XII.), u. *Laurolocto.* (bisher *Campholacton* oder *Bihydrolaurolocto* genannt) (XIII.).

Während sich die *Laurolessäure* nach verschiedenen Methoden erhalten läßt, machte die Reindarstellung der *Camphonensäure* bisher Schwierigkeiten. Nach den Resultaten der vorliegenden Arbeit kann man dieselben jetzt glatt aus *Dehydrocamphersäure* gewinnen.

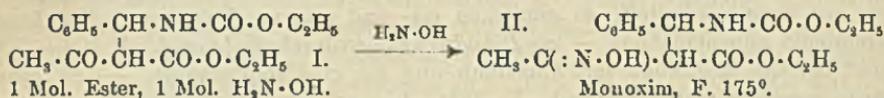
Experimenteller Teil. (Mitbearbeitet von Paul Levy und S. Link.) *Dehydrocamphersäure* (I.) zerfällt bei der trockenen Dest. teilweise unter B. von *Iso-dehydrocamphersäure* (nicht flüchtig mit Wasserdampf) und *Camphonensäure* (II.) (flüchtig mit Wasserdampf), die über ihr Ca-Salz gereinigt wurde. Federförmige Krystalle aus verd. Essigsäure. F. 155—156°. Behandelt man *Dehydrocamphersäure* mit Bromwasserstoff, so entstehen *cis-* und *cis-trans-Dehydrocamphersäurehydrobromid* nebeneinander. — *cis-Dehydrocamphersäurehydrobromid*. F. 168—170°. Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eg. *cis-Camphersäure*. — *cis-trans-Dehydrocamphersäurehydrobromid*. F. 232°. Liefert bei der Reduktion *cis-trans-Camphersäure*. Das neutrale Na-Salz liefert beim Kochen in wss. Lsg. eine *Oxy-säure*, $C_{10}H_{16}O_6$ (XIV.) (nicht flüchtig mit Wasserdampf), und *Camphonensäure* (II.), die auf diese Weise am leichtesten rein erhalten wird. *Camphonensäure* liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat oder einfacher mit Salpetersäure (1,4) *Camphoronsäure*. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 87. 1—11. 20/12. 1912. Aachen. Organ. Lab. d. Techn. Hochsch.) POSNER.

J. Bredt und August Amann, II. Über eine neue Darstellungsweise der *Laurolessäure* (*Lauronolsäure*) aus *Bromcamphonansäure* und über die Zersetzung der *Camphansäure* im elektrischen Rückflußhitzer unter vermindertem Druck. Ebenso wie *Brom-* und *Chlorcamphersäure* beim Behandeln mit Alkali unter Abspaltung von CO_2 und Halogenwasserstoff *Laurolessäure* (die von WÖRINGER, LIEBIGS Ann. 227. 9, als *Lauronolsäure* bezeichnete S.) (Konstitution s. vorst. Ref. X.) liefern, läßt sich letztere nach den Erfahrungen vorliegender Arbeit auch aus *Bromcamphonansäure* (vorst. Ref. IV.) auf gleiche Weise herstellen.

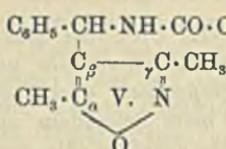
Bromcamphonansäure (vorst. Ref. IV.). Darst. Aus *Camphonololacton* und wss. *Bromwasserstoffsäure*. Liefert beim Kochen mit Sodalg. neben *Camphonololacton Laurolessäure* (vorst. Ref. X.). Kp._{1,4} 135—135,5°. F. +8,5—10°. Dieselbe entsteht auch in gleicher Weise aus *Chlorcamphersäureanhydrid*, sowie durch Dest. von *Camphansäure* am Rückflußhitzer unter vermindertem Druck (der hierzu nötige App. ist im Original abgebildet u. beschrieben). Das Ca-Salz der *Laurolessäure* hat die Zus. $(C_9H_{13}O_2)_2 + 2H_2O$, krystallisiert also mit 2, nicht wie bisher angegeben mit 3 Mol. H_2O . Weiße Nadeln aus W., die sich beim Erhitzen der Lsg. abscheiden. Verliert bei 100° leicht 1 Mol. H_2O . Die optische Drehung der reinen *Laurolessäure* zeigt nicht die früher angegebenen starken Schwankungen. $[\alpha]_D^{20-23} = +185,5$ bis $+195,2^\circ$, $D_{20}^{20} 1,014-1,016$. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 87. 12—26. 20/12. 1912. Aachen. Organ. Lab. d. Techn. Hochsch.) POSNER.

G. Bianchi, Über die Einwirkung von *Hydroxylamin* und *Phenylhydrazin* auf *Benzalurethanacetylaceton* und *Benzalurethanacetessigester*. III. Mitteilung. (II. Mitteilung vgl. Gazz. chim. ital. 42. I. 499; C. 1912. II. 329.) Die Einw. von $H_2N \cdot OH$ auf *Benzalurethanacetessigester* (I.) führt in glatter Rk. zum normalen Oxim, $C_9H_{13}O_2N_2$ (II.), vom F. 185°. Anzeichen, daß durch Austritt eines weiteren Mol. W. Ringschließung zu einem Isoxazolonderivat stattgefunden hat, hat Vf. nicht entdecken können. Dagegen erhielt er bei der Einw. von 1 Mol. $H_2N \cdot OH$ auf

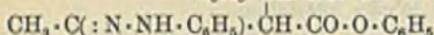
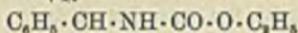
1 Mol. Benzalurethanacetylaceton (III.) nur unter bestimmten Bedingungen das normale Oxim (IV.) vom F. 175°, das bei längerem Aufbewahren von selbst unter Verlust von 1 Mol. W. in α,γ -Dimethyl- β -benzalhydrourethanisoxazol (V.) vom F. 94—95° überging. Bei etwas veränderten Versuchsbedingungen wurde das Isoxazolderivat direkt erhalten, und zwar zeigte es sich, daß Anwesenheit von wenig A. und viel W., sowie neutrale oder schwach alkalische Rk. der Lsg. das Auftreten des Monoxims begünstigen, während andererseits viel Alkohol u. schwach saure Rk. der Lsg. die B. des Isoxazolderivats befördern. Die Einw. von Phenylhydrazin auf Benzalurethanacetylaceton oder auf Benzalurethanacetessigester führte nur zur B. der normalen Phenylhydrazone (VI. u. VII.) und nicht zur B. der entsprechenden Pyrazol-, bezw. Pyrazolonderivate. Wie Vf. annimmt, sind in diesen beiden Verbb. die den Ringschluß vermittelnden Atome im Molekül zu weit voneinander entfernt, so daß ein Austritt von W. nicht mehr möglich ist.



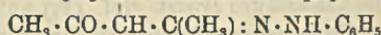
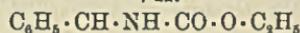
Isoxazolderivat, F. 94—95°.



VI.



VII.



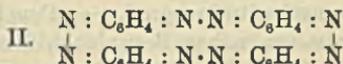
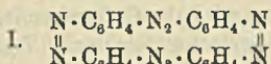
Experimenteller Teil. 1. Einw. von Hydroxylamin auf Benzalurethanacetessigester. Oxim des Benzalurethanacetessigesters, $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_5\text{N}_2$ (II.). B. aus Benzalurethanacetessigester (1 Mol.) in 30%ig. A. aufgeschwemmt und Hydroxylaminchlorhydrat (1 Mol.) sowie Natriumcarbonat ($\frac{1}{2}$ Mol.), bezw. Natriumacetat (reichlich 1 Mol.) in wss. Lsg. auf dem Wasserbade. Weiße Nadeln (aus A.); F. 185° zu einer braunen Fl.; ll. in Chlf., l. in Bzl., Ä., Lg. und CS_2 . Wird bei kurzem Aufkochen mit verd. HCl in Benzalurethanacetessigester u. freies $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{OH}$ gespalten.

2. Einw. von $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{OH}$ auf Benzalurethanacetylaceton. Monoxim des Benzalurethanacetylacetons, $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2$ (IV.). B. Zu einer Aufschwemmung von Benzalurethanacetylaceton (1 Mol.) in 30%ig. A. fügt man eine wss. Lsg. von Hydroxylaminchlorhydrat (2 Mol.) und Soda (reichlich 1 Mol.) und erwärmt auf dem Wasserbade. Harte, mkr. Prismen aus W.; F. 175° unter Zers. zu einer braunen Fl. L. in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. Das Oxim wird beim Kochen mit SS. gespalten. Geht bei längerem Aufbewahren freiwillig über in α,γ -Dimethyl- β -benzalhydrourethanisoxazol, $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}_2$ (V.). Unter veränderten Bedingungen entsteht diese Verb. auch direkt als Reaktionsprod. bei der Oximierung des Benzalurethanacetylacetons. Große, harte Prismen aus A.; F. 94—95°. Wird

weder beim Kochen mit Säuren noch von Alkalien zerlegt u. gibt mit FeCl_3 auch keine Farbenreaktion.

Einw. von Phenylhydrazin auf Benzalurethanacetylaceton und Benzalurethanacetessigester (mitbearbeitet von Manlio Rocchi). *Mono-phenylhydrazon des Benzalurethanacetylacetonesters*, $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{O}_3\text{N}_3$ (VII.). B. aus Benzalurethanacetylaceton (1 Mol.) und Phenylhydrazin (2 Mol.) in 25%ig. Essigsäure; gelbliche Nadelchen aus A.; F. 149—150° unter geringer Zers.; sl. in Chlf., l. in Bzl. und A., wl. in Lg. Wird beim Kochen mit verd. HCl leicht gespalten. — *Phenylhydrazon des Benzalurethanacetessigesters*, $\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{O}_4\text{N}_3$ (VI.). B. wie das entsprechende Derivat des Benzalurethanacetylacetons. Verfilzte Nadeln aus Bzl.; F. 136—137°. (Gazz. chim. ital. 42. II. 496—512. 9/11. [20/9.] 1912. Pisa. Chem.-pharm. Lab. d. Univ.) CZSENSNY.

Arthur George Green und Frederick Maurice Rowe, *Die alkalischen Kondensationen von Nitrohydrazoverbindungen*. Teil II. (Teil I: Journ. Chem. Soc. London 99. 1960; C. 1912. I. 411.) *Bisnitrobenzoloazoazobenzol* (Dinitrotrisazobenzol), $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ (vgl. auch WITT, KOPETSCHNI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1147; C. 1912. I. 1764), das Analogon des Stilbengelbs, wird durch Erhitzen mit Phenylhydrazin in Ggw. von 40%ig. NaOH zu *Tetraisazobenzol*, $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_8$ (I.), dunkelrotes Pulver, wl., dem Analogon des Mikado-



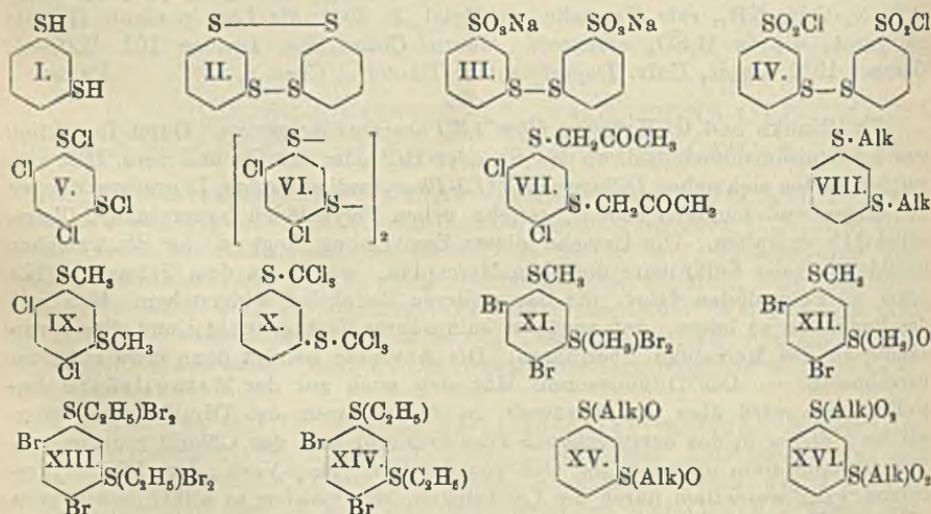
orange, reduziert; die blaue Lsg. in H_2SO_4 enthält vielleicht die chinoide Form (II.). — Als Nebenprod. der Reduktion, besonders bei überschüssigem Reduktionsmittel, entsteht *Bisaminobenzoloazoazobenzol* (Diaminotrisazobenzol), $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$, rote Krystalle aus Xylol, F. 294°; die Lsg. in alkoh. HCl ist orangerot, die in H_2SO_4 violettrot. (Journ. Chem. Soc. London 101. 2003—4. Oktober 1912. Leeds. Univ. Department of Tinctorial Chem.) FRANZ.

Th. Zincke und O. Krüger, *Über 1,3-Phenylendimercaptan*. Durch Reduktion von 1,3-Benzoldisulfochlorid, ob mit Sn oder HCl oder mit Zn und verd. HCl ausgeführt, bilden sich neben *Dithioresorcin* (1,3-Phenylendimercaptan, I.) größere Mengen von öligen und harzigen Prodd., welche neben Polysulfiden hauptsächlich Tetrasulfid (II.) enthalten. Die Ursache dieser Erscheinung liegt in der Rk. zwischen gebildeter freier Sulfinsäure und dem Mercaptan, welche zu dem Tetrasulfid (II.), bzw. zu Polysulfiden führt, die der weiteren Reduktion widerstehen. Man muß die Reduktion so leiten, daß zunächst sulfinsaures Zink entsteht, und dieses vorsichtig in das Mercaptan überführen. Die Ausbeute beträgt dann etwa 80% der berechneten. — Das Dithioresorcin läßt sich auch aus der Metanilsäure darstellen. Sie wird über die Diazoverb. in das Sulfosalz des Disulfids (III.) übergeführt, dieses in das entsprechende Disulfochlorid und das Chlorid reduziert. — Das Dithioresorcin unterscheidet sich von der isomeren p-Verb., dem Dithiohydrochinon, ganz wesentlich durch die Leichtigkeit, mit welcher es selbst, sowie seine Alkyläther Substitution erleiden. Es lassen sich bei ihr 2 Atome Cl oder Br in den Kern einführen, während die p-Verb. unter den gleichen Bedingungen nicht angegriffen wird. Augenscheinlich sind nur die zu den Schwefelatomen in p-Stellung befindlichen H-Atome leicht austauschbar, nicht aber die o- oder m-ständigen. Dem entsprechend werden die dargestellten Substitutionsprodd. als 4,6-Derivate interpretiert. — In Eisessiglsg. wird das Dithioresorcin durch Chlor in *m-Benzoldisulfosäurechlorid* übergeführt; in Chloroformlsg. tritt dagegen Substitution ein, zwei

H-Atome des Kernes werden durch Cl ersetzt, und beide Schwefelatome nehmen Chlor auf, wobei als Zwischenprod. das Sulfid (II.) entsteht. Die Chlorverb. gehört der Reihe der Arylschwefelchloride an (vgl. V.). Alkalien entziehen ihr sofort Chlor, es entsteht das Sulfid (VI.); in gleicher Weise wirkt Alkohol, während mit Aceton sich Verb. VII. bildet.

Die Äther des Dithioresorcins (VIII.) werden als 1,3-Phenylendisulfalkyle bezeichnet. Beim Chlorieren in Eisessigsig. geht der Methyläther in ein Dichlorderivat über (IX.), die Methylgruppen werden nicht angegriffen. Läßt man aber das Chlor in Chloroformsig. einwirken, so bleibt ungekehrt der Kern unverändert, die beiden Methylgruppen werden chloriert (X.). — Brom wirkt auch in Chlf. zunächst kernsubstituierend; bei weiterem Zusatz bildet sich ein Perbromid, $C_8H_8S_2Br_4$, dem seinem Verhalten nach die Formel (XI.) zukommt. Beim Behandeln mit Bisulfid verliert es zwei Bromatome und gibt ein Dibromsubstitutionsprod., vergleichbar mit dem Chlorderivat (IX.). Mit W. werden 2 Bromatome gegen 1 Atom O ausgetauscht, es entsteht ein Sulfoxyd (XII.); gleichzeitig findet auch direkte Abspaltung von Brom statt unter B. des Dibromderivats (vgl. IX.). — Jodadditionsprodukte in fester Form konnten nicht erhalten werden. — Der Äthyläther gibt im Gegensatz zum Methyläther beim Chlorieren nur ölige Prodd.; bei der Einw. von Brom in Chloroformsig. tritt wie beim Methyläther zunächst Substitution, dann Addition ein. Es werden aber 4 Atome Brom addiert zum Perbromid, $C_{10}H_{12}S_2Br_6$ (XIII.). Das addierte Brom kann leicht entzogen werden, man erhält ein Dibromsubstitutionsprod. — Der Benzyläther wird in Chloroformsig. durch Chlor gespalten, neben Benzalchlorid entsteht das Arylschwefelchlorid (V.).

Durch Oxydation mit Perhydrol gehen die Äther (VIII.) in Disulfoxyde, bezw. Disulfone über (XV., bezw. XVI.). Bei Anwendung von Salpetersäure als Oxydationsmittel entstehen Nebenprodd.; aus dem Methyläther erhält man z. B. neben wenig Disulfoxyd ein Mononitroderivat.



Bromwasserstoff reduziert die Disulfoxyde zu den ursprünglichen Äthern, welche aber sofort durch das frei gewordene Brom in die Dibromderivate übergeführt werden; ein einfaches nichtsubstituiertes Perbromid bildet sich auch hier nicht. Diese Umwandlung zeigt, wie leicht bei den Äthern des Dithioresorcins Substitution eintritt; in der p-Reihe bildet sich unter den gleichen Bedingungen sofort das normale Perbromid.

Experimenteller Teil. Vgl. auch den theoretischen Teil. *Dithioresorcin* (*1,3-Phenylendimercaptan*), $C_6H_6S_2$ (I.); beim Eintragen von Zinkstaub und A. in *Benzol-1,3-disulfochlorid* (letzteres wird aus dem benzoldisulfosauren Na mit PCl_5 bei 140–160° dargestellt; Krystalle (aus Ä.); F. 63°. — Das Anilid bildet Nadeln aus Eg. vom F. 148°. — Das Dithioresorcin bildet ll. Blätter von eigenartigem, an Phenylmercaptan erinnernden Geruch; F. 25°; Kp.₁₇, 123°; swl. in W.; ll. in Alkali; l. in NH_3 ; beim Stehen an der Luft tritt Oxydation ein, das Sulfid scheidet sich aus. — *Di-1,3-phenylendisulfid*, $C_{12}H_8S_4$ (II.); aus Dithioresorcin in A., Alkali und Perhydrol oder in ammoniakal. Lsg. mit Luft; gelblichweißes, amorphes, wl. Pulver; wird durch Chlor in Benzoldisulfochlorid übergeführt. — *4,6-Diehlor-1,3-phenylendischwefelchlorid*, $C_6H_2Cl_4S_2$ (V.); aus Dithioresorcin oder aus dem Benzyläther desselben in Chlf. und Chlor; gelbe Nadeln (aus Bzn.); F. 103°; ll. in Bzl. u. Eg., wl. in Ä. — Zersetzt sich beim Erwärmen mit A. oder Alkali unter B. eines *gechlorten Disulfids* (weißes, amorphes, fast unl. Pulver); gibt mit Aceton die *Acetonverb.* $C_{12}H_{12}O_2Cl_2S_2$ (VII.); Nadeln (aus warmem Bzn.); F. 97°; ll. in Aceton, wl. in Bzl.

Äther des Dithioresorcins (VIII.). *Dimethyläther*, $C_8H_{10}S_2$; lichtbrechende, ll. Fl. von eigenartigem Geruch; Kp.₁₇; F. 149°; unl. in W.; gibt mit Salpetersäure das Disulfoxyd und die *Nitroverb.* $C_8H_9O_2NS_2 = 1,3,4-C_6H_3(S-CH_3)_2NO_2$; leuchtend gelbe Nadeln (aus Eg.); F. 114°; ll. in Bzl., wl. in A. — *Diäthyläther*, $C_{10}H_{14}S_2$; lichtbrechende Fl., ähnlich wie Dimethyläther riechend; Kp._{18–19}, 164°; unl. in W. — *Dibenzyläther*, $C_{20}H_{18}S_2$; Blättchen (aus Bzn.); F. 50°; ll. in Chlf., wl. in A. und Eg.; Wasserstoffsulfoxyd oxydiert zum Sulfoxyd und Sulfon; unter B. des Phenylendischwefelchlorids wirkt Chlor spaltend.

Halogenderivate der Äther. *4,6-Dichlor-1,3-phenylendisulfmethyl*, $C_8H_8Cl_2S_2$ (IX.); aus dem Dimethyläther in Eg. und Chlor; Nadeln (aus Eg.); F. 123°; wl. in A. — *1,3-Phenylendisulfrichlormethyl*, $C_8H_4Cl_6S_2$ (X.); aus dem Dimethyläther in Chlf. und Chlor; derbe Krystalle (aus Chlf.); F. 106°; ll. in Bzl., wl. in A. u. Eg.; mit Anilin tritt Spaltung in Dithioresorcin und Triphenylguanidin ein. — *4,6-Dibrom-1,3-phenylendisulfmethyl dibromid*, $C_8H_8Br_4$ (XI.); aus dem Dimethyläther in Chlf. und Brom; dunkelorange Nadeln (aus h. Chlf. unter Zusatz von Brom); verlieren beim Erhitzen rasch Brom; Bisulfit zers. unter B. der Dibromverb.; beim Erhitzen mit W. wird Brom abgespalten und das entsprechende *Sulfoxyd* gebildet; Nadelchen (aus verd. Eg.); F. 240°. — *4,6-Dibrom-1,3-phenylendisulfmethyl*, $C_8H_8Br_2S_2$ (XII.), aus 4,6-Dibrom-1,3-phenylendisulfmethyl dibromid mit Chlf. und Bisulfitlsg.; aus dem Disulfoxyd und HBr; Nadeln (aus Chlf.); F. 142°; ll. in h. Eg., wl. in A.; Brom führt es wieder in das Perbromid über. — *4,6-Dibrom-1,3-phenylendisulfäthyltetrabromid*, $C_{10}H_{12}Br_6S_2$ (XIII.); aus dem Diäthyläther in Chlf. und Brom im Überschuß; verliert leicht Brom u. geht in das Dibromderivat über; dunkelrote, im auffallenden Licht stahlblaue Nadeln (aus bromhaltigem Chlf.); geht beim Schütteln mit Chlf. und Bisulfitlauge über in *4,6-Dibrom-1,3-phenylendisulfäthyl*, $C_{10}H_{12}Br_2S_2$ (XIV.); entsteht auch aus dem Disulfoxyd und HBr; Nadeln; F. 58°; ll. in Bzl., wl. in A. und Bzn.; mit Brom in Chloroformlsg. liefert es das Perbromid (XIII.) zurück.

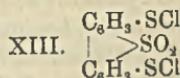
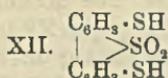
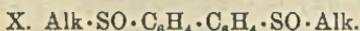
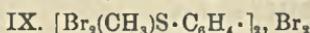
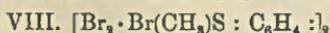
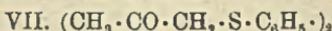
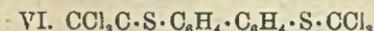
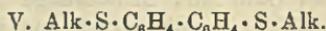
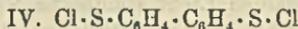
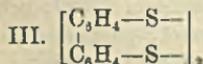
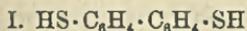
Oxydationsprodukte der Äther: Sulfoxyde und Sulfone. *1,3-Phenylendimethyldisulfoxyd*, $C_8H_{10}O_2S_2$ (XV.); aus dem Dimethyläther in Eg. und Perhydrol; Nadelchen (aus absol. A.); ll. in W. und Chlf.; wl. in Eg.; F. 131°. — *1,3-Phenylendimethyldisulfon*, $C_8H_{10}O_4S_2$ (XVI.); aus dem Dimethyläther in Eg. und Perhydrol; Blätter (aus Eg.); F. 196–197°; swl. in A. und Chlf. — *1,3-Phenylendiäthylidisulfoxyd*, $C_{10}H_{14}O_2S_2$ (XV.); Darst. wie bei der Methylverb.; dicke, ölige Fl.; ll. in W., A. u. Chlf.; Bromwasserstoff ergibt Dibromverb. (F. 58°). — *1,3-Phenylendiäthylidisulfon*, $C_{10}H_{14}O_4S_2$ (XVI.); Tafelchen; F. 142°; ll. in h. Eg., wl. in k.

und A. — *1,3-Phenylendibenzylidisulfoxyd*, $C_{20}H_{18}O_2S_2$ (XV.); aus dem Dibenzyläther in Eg. und Perhydrol; Krystalle (aus Bzl.-Bzn.); F. 131°; ll. in Eg. und A. — *1,3-Phenylendibenzylidisulfon*, $C_{20}H_{18}O_4S_2$ (XVI.); aus dem Dibenzyläther in Eg. und Perhydrol auf dem Wasserbade; wl. tafelförmige Krystalle; F. 229°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3468—79. 7/12. [23/11.] 1912. Chem. Inst. Univ. Marburg.)

BLOCH.

Th. Zincke und A. Dahm, *Über p,p'-Diphenyldimercaptan*. (Vgl. ZINCKE, FROHNEBERG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 2727; C. 1909. II. 908.) Das *p,p'-Diphenyldimercaptan* (I.) — dargestellt nach LEUCKART über das Diazoxanthogenat — geht mit Chlor in Eisessigs. über in das Sulfochlorid (II.), in Chlf.-Lsg. dagegen in Diphenyldischwefelchlorid (IV.). In beiden Fällen entsteht zunächst ein Oxydationsprod., das Tetrasulfid (III.).

Die *Äther des Dimercaptans* (V.) werden als Diphenyldisulfalkyle bezeichnet. Der Methyläther kann durch Chlorieren in Eisessigs. in das Sulfochlorid (II.) übergeführt werden; in Chlf.-Lsg. findet dagegen Chlorierung der beiden Methylgruppen statt (VI.). Beim Äthyl- und Benzyläther verläuft die Chlorierung in Eg. wie bei dem Methyläther, in Chlf.-Lsg. dagegen in anderer Weise. Aus dem Äthyläther konnte nur ein rotes Öl erhalten werden. Der Benzyläther liefert dagegen Diphenyldischwefelchlorid (IV.) und Benzalchlorid. Das Diphenyldischwefelchlorid ist reaktionsfähig, geht aber leicht in das Tetrasulfid (III.) über. Mit Aceton liefert es ein Diacetyl-derivat (VII.). Der Methyl- u. der Äthyläther addieren mit Leichtigkeit Brom und Jod; der Methyläther gibt sowohl mit Brom als auch mit Jod ein Hexahalogenadditionsprod. Das Hexajodid ist recht beständig; es entsteht auch eigenartigerweise bei der Einw. von HJ auf das Disulfoxyd (X.), während sich mit HBr das normale Tetrabromid bildet. Der Äthyläther gibt mit Brom die normale Tetrabromverb., mit Jod dagegen ein Hexajodderivat. Diese Hexahalogenverb., welche bis jetzt bei Disulfalkylen nicht beobachtet worden sind, können in verschiedener Weise aufgefaßt werden, entweder als Additionsprodd. chinoider Verb. (VIII.) oder als von dem normalen Tetrahalogenderivat abgeleitet (IX.). Die Vf. geben vorläufig der letzteren Auffassung den Vorzug. Das Hexabromderivat verliert leicht Br, die beiden Hexajodverb. sind dagegen beständig. Durch Reduktionsmittel werden die ursprünglichen Disulfalkyle zurückgebildet. Beim Erhitzen mit W. oder verd. Alkali gehen die Bromide in die Disulfoxyde (X.) über; den Jodverb. dagegen entzieht verd. Alkali Jod und läßt wieder die Disulfalkyle entstehen; gegen W. sind sie beständiger. — Durch Oxydation werden aus den drei Äthern zunächst die Disulfoxyde (X.), durch kräftigere Oxydation werden Disulfone (XI.) gebildet. Die Disulfoxyde reagieren mit HBr u. HJ unter B. der Halogenadditionsprodd.



Mit Hilfe der Xanthogenverb. läßt sich das Benzidinsulfon leicht in das Dimercaptan (XII.) überführen, aus welchem verschiedene Äther, sowie auch das Chlorid (XIII.) dargestellt worden sind (vergl. die Dissertation von DAHM, Marburg 1911).

Experimenteller Teil. Vgl. auch den theoretischen Teil. *p,p'*-Diphenyldimercaptan, $C_{12}H_{10}S_2$ (I.) Die Diazolsg. aus Benzidin wird mit NaOH u. xanthogensaurem Kalium in das Xanthogenat (gelber, explosiver Nd.) übergeführt und dieses mit Kupferpulver behandelt; um entstandenes Tetrasulfid (III.) (gelbstichiges, amorphes, unl. Pulver) wieder zu reduzieren, wird Natriumsulfid hinzugefügt; Blätter (aus Eg.); F. 175°; wl. in k. A. u. Bzl.; oxydiert sich an der Luft, rascher in alkal. Lsg. Chlor bewirkt ebenfalls Oxydation; bei Einw. von Chlor in Chloroformsg. geht das Oxydationsprod. in Diphenyldischwefelchlorid (IV.) über, in Eg.-Lsg. in das Disulfchlorid; mit Brom bildet sich entsprechend das Sulfobromid. — *p,p'*-Diphenyldischwefelchlorid, $C_{12}H_8Cl_2S_2$; aus *p,p'*-Diphenyldimercaptan mit CCl_4 und Chlor; ziemlich l. in Bzl. und Chloroform; rotgelbe Krystalle; F. 114—115°; zers. sich bei 145° allmählich; geht beim Erwärmen mit Eg., A. und verd. Alkali in das Tetrasulfid (III.) über, in Eg.-Lsg. mit HNO_3 oder mit Chlor in Eg. in das Sulfchlorid (II.); mit Aceton erhitzt entsteht ein *Diacetylderivat*, $C_{18}H_{18}O_2S_2$ (VII.); entsteht auch aus dem Dimercaptan in alkal. Lsg. mit Chloraceton; Nadelchen; F. 165°; sl. in Eg. und Chloroform.

Diphenylsulfalkyle. *Dimethyläther des p,p'*-Diphenyldimercaptans, $C_{14}H_{14}S_2$ (V.); dargestellt mit Dimethylsulfat; Blätter; F. 185°; ll. in h. Bzl. und Eg.; gibt mit Chlor in Eg.-Lsg. Diphenyldisulfchlorid (II.), mit Chlor in Chloroformsg. die *Verb.* $C_{14}H_8Cl_2S_2$ (VI.); Nadeln (aus Chloroform); F. 195°; ziemlich ll. in h. Bzl.; wl. in Eg. und A.; beim Erhitzen mit Anilin entstehen Triphenylguanidin u. Diphenyldimercaptan. — *Diäthyläther*, $C_{16}H_{18}S_2$ (V.); Darst. wie bei der Methylverb.; Blättchen (aus A.); zll. in h. Eg. und Chloroform; F. 135°. — *Dibenzyläther*, $C_{18}H_{22}S_2$ (V.); aus dem Dimercaptan in Natronlauge und Benzylchlorid; Blättchen (aus Eg.); F. 198—199°; swl. in A., ll. in Bzl.

Brom- und Jodadditionsprodukte der Äther. *p,p'*-Diphenyldisulfmethyltetra-bromid, $C_{14}H_4Br_4S_2$ (vgl. IX.); aus *p,p'*-Diphenyldimethyldisulfoxyd in Chlf. u. HBr; roter, krystallinischer Nd.; F. 130° unter Aufschäumen; wl. in Chloroform u. Eg.; verliert beim Liegen an der Luft Brom; Thiosulfat, Natriumsulfid und konz. Alkali entziehen Brom unter B. des Dimethyläthers. — *p,p'*-Diphenyldisulfmethylhexabromid, $C_{14}H_4Br_6S_2$ (IX.); aus dem Dimethyläther in Chloroform und Brom; dunkelroter, krystallinischer Nd.; zers. sich unter Abgabe von Brom bei 90°; wl. in Eg.; mit Bisulfit, Thiosulfat und konz. Alkali bildet sich der Dimethyläther zurück. — *p,p'*-Diphenyldisulfmethylhexajodid, $C_{14}H_4J_6S_2$ (vgl. IX.); aus dem Dimethyläther in Chloroform und 2 Mol. Jod; aus Disulfoxyd in Chlf. und HJ; fast schwarze, luftbeständige Krystalle; wl. in Chloroform u. Eg. in der Kälte; F. 198° unter vorheriger Abgabe von Jod. — *p,p'*-Diphenyldisulfäthyltetra-bromid, $C_{16}H_{18}Br_4S_2$ (vgl. IX.); aus dem Diäthyläther in Chlf. und Brom; aus Diäthylsulfoxyd und HBr; rote Krystalle; wl. in Chloroform und Eg.; beim Erwärmen damit tritt Abspaltung von Brom ein. — *p,p'*-Diphenyldisulfäthylhexajodid, $C_{16}H_{18}J_6S_2$ (vgl. IX.); schwarzblaue Krystalle (aus h. Chlf.); zll. in h. Eg.

Oxydationsprodukte der Äther: Disulfoxyde und Disulfone. *p,p'*-Diphenyldimethyldisulfoxyd, $C_{14}H_{14}O_2S_2$ (X.); aus dem Dimethyläther und HNO_3 auf dem Wasserbad; man extrahiert mit Chloroform; aus dem Dimethyläther in Eg. u. Perhydrol; Blättchen (aus Xylol oder W. unter Zusatz von HCl); F. 195°; ll. in Chloroform u. Eg.; wl. in Bzl.; l. in konz. H_2SO_4 mit blauer Farbe; gibt mit HBr oder HJ in Eg. den Dimethyläther zurück; in Chloroformsg. bilden sich die Additionsprodd.; Chlor führt es in eine Hexachlorverbindung über (Nadeln; F. 186°). — *p,p'*-Diphenyldimethyldisulfon, $C_{14}H_{14}O_2S_2$ (XI.); aus dem Dimethyläther oder dessen Sulfoxyd mit Eg. und Perhydrol; Blättchen (aus Eg.); schm. gegen 302°; wl. in Bzl., Chloroform und A. — *p,p'*-Diphenyldiäthylsulfoxyd, $C_{16}H_{18}O_2S_2$ (X.); Nadeln (aus Bzl.-Benzin); F. 134°; ll. in Chloroform, Eg. und A. — *p,p'*-Di-

phenyldiäthylsulfon, $C_{16}H_{18}O_4S_2$ (XI); aus dem Diäthyläther mit Eg. u. Perhydrol; Nadeln (aus Eg.); F. 187°; zll. in Chloroform; wl. in A. — *p,p'*-*Diphenyldibenzylsulfoxyd*, $C_{26}H_{22}O_2S_2$ (X); aus dem Dibenzyläther mit Eg. u. Salpetersäure; Nadeln (aus Eg.); F. 243°; wl. in A. und Chloroform. — *p,p'*-*Diphenyldibenzylsulfon*, $C_{26}H_{22}O_4S_2$ (XI); aus dem Disulfoxyd mit Eg. und Perhydrol auf dem Wasserbad; swl. Nadeln; F. 320°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3457—68. 7/12. [23,11.] 1912. Chem. Inst. Univ. Marburg.) BLOCH.

Atherton Seidell, *Löslichkeit und Verteilungskoeffizienten des Thymols*. Nach der von MEYER und OVERTON aufgestellten Theorie der Alkoholnarkose ist die Aktivität eines gegebenen Narkoticums proportional dem Verteilungskoeffizienten dieses Narkoticums zwischen dem Blut und der Fettsubstanz der tierischen Zelle. Da diese beiden Lösungsmittel für die experimentelle Best. der Verteilungskoeffizienten nicht benutzt werden können und angenommen werden darf, daß die Löslichkeit einer gegebenen Substanz in verschiedenen Ölen nicht wesentlich schwankt, hat Vf. Bestst. der *Verteilungskoeffizienten des Thymols zwischen Wasser und Olivenöl* ausgeführt. Die physiologische Wrkg. des Thymols ist für die Behandlung von Wurmkrankheiten von Bedeutung.

Die Löslichkeit des Thymols in Wasser bei verschiedenen Temperaturen. Überschüssiges Thymol wurde mit ca. 110 cem W. in einem Thermostaten, dessen Temp. mittels eines Toluolregulators auf $\pm 0,05^\circ$ eingestellt werden konnte, 18 Stdn. lang geschüttelt. Dann wurde der Thymolgehalt von 100 cem der klaren Lsg. nach der vom Vf. angegebenen Methode (Amer. Chem. Journ. 47. 520; C. 1912. II. 755) bestimmt. 100 g der gesättigten Lsg. enthalten bei 13° 0,0737 g, bei 15° 0,0754 g, bei 22° 0,0936 g, bei 25° 0,0981 g, bei 29,5° 0,1104 g, bei 37° 0,1320 g. Das Ergebnis bei 37° ist der Durchschnitt von 5 Bestst. $D_{37}^{0,97}$ der gesättigten Lsg. ist 1,000. Durch Interpolation berechnet sich aus den gefundenen Werten als Thymolgehalt von 100 cem der gesättigten Lsg. bei 10° 0,067 g, bei 15° 0,077 g, bei 20° 0,088 g, bei 25° 0,0995 g, bei 30° 0,112 g, bei 35° 0,126 g, bei 37° 0,132 g, bei 40° 0,141 g. Der von ZDAREK (Ztschr. f. anal. Ch. 41. 227; C. 1902. II. 75) angegebene Wert 0,0948 g als Thymolgehalt von 100 cem gesättigter Lsg. bei 19,4° ist um ca. 16% zu hoch. Die Differenz ist auf die Ungenauigkeit der von ZDAREK angewandten KOPPESCHARSchen Bromatmethode (vgl. SEIDELL, l. c.) zurückzuführen.

Die Löslichkeit von Thymol in wss. HCl bei 25°. In entsprechender Weise, wie die Löslichkeit in W., wurde die Löslichkeit von Thymol in wss. HCl von 0,1—5-n. bestimmt. Da Vorverss. gezeigt hatten, daß sich Thymol in salzsaurer, durch kaust. Alkali gegen Phenolphthalein neutralisierter Lsg. nicht genau bestimmen läßt, wurden die 100 cem-Anteile der Lsg. in einem 600 cem-Kolben mit 2 Tropfen Phenolphthaleinlsg. versetzt und langsam ziemlich konz. Alkalilauge eingetropt bis zu deutlicher Rosafärbung. Dann wurde Wasserdampf eingeleitet und drei Destillate von je ca. 150 cem gesammelt. In jedem dieser 3 Destillate wurde dann der Thymolgehalt nach der Br-HBr-Methode titriert. Eine Best. wurde bei 37,2° gemacht. Das Ergebnis kann als Normalwert angenommen werden, da der entsprechende extrapolierte Wert für 5-n. HCl bei 25° von dem Ergebnis bei 37,2° um die gleiche Menge differiert, die als Differenz für die Löslichkeit in W. bei 25 und 37,2° gefunden worden war. Zieht man eine Kurve parallel der Kurve für die Löslichkeit bei 25°, beginnend mit der Löslichkeit in W. bei 37,2° und endigend mit der Löslichkeit in 5-n. HCl bei 37,2°, so erhält man die Löslichkeit in wss. HCl bei 37,2°. 100 g der gesättigten Lsg. enthalten demnach in 0,0-n. HCl bei 25° 0,0995 g, bei 37,2° 0,132 g, in 0,1-n. HCl bei 25° 0,0968 g, bei 37,2° 0,129 g, in 0,5-n. HCl bei 25° 0,0884 g, bei 37,2° 0,121 g, in 1,0-n. HCl bei 25°

0,0802 g, bei 37,2° 0,112 g, in 2,5-n. HCl bei 25° 0,0612 g, bei 37,2° 0,0935 g, in 5,0-n. HCl bei 25° 0,0445 g, bei 37,2° 0,0772 g. Aus diesen Werten ergibt sich, daß im Magensaft des Menschen, dessen Acidität 0,055-n. HCl entspricht, die Löslichkeit des Thymols bei 37,2° um 1,2% herabgesetzt ist, während in dem 0,74-n. HCl entsprechenden Magensaft des Hundes die Verminderung der Löslichkeit 11,7% beträgt.

Löslichkeit von Thymol in Olivenöl. Aus den Lsgg. wurde das gelöste Thymol durch Dest. mit Wasserdampf abgetrieben und in drei Destillaten von je 150 ccm der Thymolgehalt titriert. 100 g der gesättigten Lsg. enthalten bei 13° 32,7 g, bei 15,3° 33,5 g, bei 22,0° 36,7 g, bei 25,0° 40,0 g, bei 29,5° 45,3 g, bei 37,3° 55,9 g. Die D.D. bei entsprechenden Temp., bezogen auf W. der entsprechenden Temp., sind: 0,9373, 0,9370, 0,9369, 0,9374, 0,9387, 0,9438.

Löslichkeit von Thymol in anderen Ölen. 100 g der gesättigten Lsg. enthalten bei 15,3° in Lebertran 34,6 g, in Petroleum 3,9 g, in Baumwollsamöl 39,12 g Thymol; bei 22,0° in Erdnußöl 42,7 g, in Lebertran 35,9 g, in Petroleum 5,99 g, in Ricinusöl 51,71 g, in Baumwollsamöl 44,21 g, in Leinsamenöl 39,9 g; bei 29,5° in Erdnußöl 44,9 g, in Lebertran 42,9 g, in Petroleum 13,41, in Ricinusöl 57,31 g, in Baumwollsamöl 52,31 g, in Leinsamenöl 43,3 g; bei 37,2° in Erdnußöl 56,8 g, in Lebertran 53,9 g, in Petroleum 23,32 g, in Ricinusöl 64,55 g, in Leinsamenöl 53,7 g Thymol.

In der folgenden Tabelle sind die *Koeffizienten der Verteilung von Thymol zwischen Wasser und Ölen* zusammengestellt, wie sie sich aus den entsprechenden Löslichkeiten bei 37° berechnen:

	Gramm Thymol für 100 ccm gesättigte Lösung		Verteilungskoeffizient C_o/C_w
	Öl (C_o)	Wasser (C_w)	
Petroleum	20,4	0,132	155
Lebertran	50,9	0,132	386
Leinsamenöl	51,0	0,132	386
Olivenöl	52,3	0,132	397
Erdnußöl	53,3	0,132	404
Baumwollsamöl	59,3	0,132	449
Ricinusöl	62,9	0,132	477

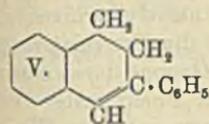
Die Ergebnisse zeigen, daß, abgesehen vom Petroleum, die Verteilungskoeffizienten bei vier Ölen praktisch die gleichen sind, während sie bei den beiden anderen nicht stark abweichen. (Amer. Chem. Journ. 48. 453—67. Novbr. [Juni] 1912. Washington D.C. Hygiene Lab.)

ALEXANDER.

Ernst Späth, Über ein α -Oxylacton aus Phenylacetaldehyd. Phenylacetaldehyd erleidet bei der Einw. von KCN nicht nur Aldolkondensation, sondern es lagert sich an das Kondensationsprod. noch HCN an unter B. des Cyanhydrins $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(OH) \cdot CN$. Die bei Verseifung dieses Nitrils entstehende S. ist nicht existenzfähig und geht sogleich unter Wasserabspaltung in α -Oxy- β -phenyl- γ -benzylbutyrolacton = I. über, das mit dem niedriger schm. der von ERLLENMEYER und REIS (LIEBIGS Ann. 333. 276; C. 1904. II. 1392) durch Reduktion von α -Oxo- β -phenyl- γ -benzylbutyrolacton erhaltenen zwei stereoisomeren Lactone (FF. 113 u. 153°) identisch ist. ERLLENMEYER u. REIS erhielten durch Acetylierung beider Lactone ein gleiches Acetylderivat, das beim Verseifen das Lacton vom F. 153° lieferte, so daß dadurch eine Umwandlung des niedriger schm. Lactons

Bei der Darst. nach ERLÉNMEYER u. REIS (s. o.) gelingt die sonst sehr mühsame Trennung der beiden Hydroxylactone leicht über das K-Salz. Man erwärmt das Reaktionsgemisch mit überschüssiger verd. KOH u. läßt erkalten, wobei sich das K-Salz des aus dem Cyanhydrin erhältlichen Lactons vom F. 114—115° abscheidet; aus dem Filtrat fällt beim Ansäuern das isomere Lacton, F. 152—153° (aus A.). — Lacton I. wird durch w. verd. KOH leicht aufgespalten unter B. des in KOH wl. K-Salzes der α,γ -Dioxy- β -phenyl- γ -benzylbuttersäure, $K \cdot C_{17}H_{17}O_4$; derbe Krystalle, F. 228—230° unter Blasenentw. — Beim Erhitzen des K-Salzes im Vakuum dest. bei 240—250° α,γ -Diphenylpropen, $C_{15}H_{14}$, als gelbliches, nach Hyacinthen riechendes Öl, Kp.₁₃ 174—175°. Gibt in Chlf. mit Br das Dibromid, $C_{15}H_{14}Br_2$, F. 110°. — Lacton I. dest. im Vakuum unzers. bei 264—265° und 16 mm.

Bei 12-stdg. Stehen des nach ERLÉNMEYER oder aus dem Cyanhydrin dargestellten Lactons mit Essigsäureanhydrid u. etwas konz. H_2SO_4 liefert das Lacton die Acetylverb., $C_{19}H_{18}O_4$; ölig, allmählich halbfest, gibt bei der Verseifung wieder Lacton vom F. 113°. — Mit Benzoesäureanhydrid und etwas konz. H_2SO_4 bei 100 bis 120° ($\frac{3}{4}$ Stdn.) entsteht aus dem Lacton die Benzoylverb., $C_{24}H_{20}O_4$, die man auch aus dem Cyanhydrin mit Benzoylchlorid und wss. KOH erhält; Krystalle (aus A. mit W.), F. 126—127°. — Das α -Oxy- β -phenyl- γ -benzylbutyrolacton bleibt bei Einw. von alkoh. H_2SO_4 oder alkoh. Halogenwasserstoffen unverändert; selbst das Cyanhydrin liefert mit alkoh. HCl nur das Lacton. Das K-Salz gibt mit Dimethylsulfat keinen Ester, mit CH_3J im Rohr nur Lacton. Leicht und rein erhält man die Ester der α,γ -Dioxy- β -phenyl- γ -benzylbuttersäure aus dem Silbersalz mit Jodalkyl in indifferenten Lösungsmitteln, am besten Aceton. — Methylester, $C_{18}H_{20}O_4$, feine Nadeln (aus Ä.-PAe.), F. 124—126° unter Zers.; spaltet beim Erhitzen über den F. unter B. des Lactons CH_3OH ab. — Äthylester, $C_{19}H_{22}O_4$, Nadeln (aus Ä.-PAe.), F. 122—123° unter Gasentw.; gibt beim Erhitzen unter Abspaltung von A. das Lacton. Die Ester sind durch verd. SS. in der Hitze, durch Alkalien schon in der Kälte leicht verseifbar. — Durch Erhitzen des Lactons mit HJ (D. 1,7) im Rohr auf 200—220° entsteht β -Phenyl-naphthalin u. wahrscheinlich noch β -Phenyl-tetrahydronaphthalin. Der Umstand, daß die Ausbeute an β -Phenylphthalin und β -Phenyltetrahydronaphthalin nur ca. $\frac{1}{2}$ der Theorie beträgt, spricht dafür, daß das Lacton an einer C-C-Bindung aufgespalten wird und das eine Bruchstück, Phenylacetaldehyd, der Kondensation und dann zum Teil der Reduktion unterliegt. Der 2. Teil, α -Oxy- β -phenylpropionsäure, spaltet wahrscheinlich CO_2 ab und wird durch die HJ zu Äthylbenzol, dessen Geruch unter den Spaltprodd. deutlich wahrzunehmen



ist, reduziert. — β -Phenyltetrahydronaphthalin, $C_{16}H_{16} = V$, Öl, Kp.₁₄ 184—187°. — β -Phenyl-naphthalin, $C_{16}H_{12}$, Blättchen (aus A.), F. 101—102°, Kp.₁₄ über 190°; zwl. in k. A. — Mit CH_3MgJ in Ä. liefert das Lacton unter stürmischer Methanentwicklung 4,6-Diphenyl-2-methyl-2,3,5-hexantriol.

$C_{19}H_{24}O_3$; leichte, weiße Krystallmasse (aus h. Ä. mit PAe.), F. 134—135°, zwl. in h. Ä., ll. in A.

Durch 3—4-stdg. Erwärmen des Lactons mit Phenylhydrazin auf 50° entsteht die Verb. $C_{23}H_{24}O_2N_2$; Krystalle (aus A.), F. 184° unter Blasenbildung; färbt sich mit H_2SO_4 und $FeCl_3$ oder $K_2Cr_2O_7$ nur schmutzigbraun und zerfällt bei Einw. von Mineralsäuren sofort in die Komponenten. — Phenylhydrazidin des Cyanhydrins, $C_{23}H_{22}O_2N_3$, aus dem Cyanhydrin u. Phenylhydrazin in w. absol. A.; feine Nadeln, F. 142—147° unter Aufschäumen, gibt mit $FeCl_3$ oder $K_2Cr_2O_7$ in konz. H_2SO_4 eine violette Färbung. Beim Erhitzen mit wss. A. geht das Hydrazidin unter Ammoniakabspaltung den Ringkörper $C_{23}H_{22}O_2N_2 = II$. oder III.; farblose, meist etwas gelbstichige Nadeln, gibt mit $FeCl_3$ oder $K_2Cr_2O_7$ in konz. H_2SO_4 Violettfärbung. $C_{23}H_{22}O_2N_3 \cdot HCl$, weiße Nadeln (aus alkoh. HCl). Bei längerem Kochen mit HCl

öffnet sich der Ring unter Abspaltung von Phenylhydrazin u. B. des Lactons. — *Verb.* $C_{17}H_{20}O_3N_2$ (= IV. ?) entsteht aus dem Lacton bei kurzem Kochen mit Hydrazinhydrat in A.; Kryställchen, F. 184—185°, gibt mit alkoh. HCl das Lacton. — *Verb.* $C_{17}H_{21}O_4N_3$, aus dem Cyanhydrin u. Hydrazinhydrat in A. auf dem Wasserbad (10 Min.); Nadeln, F. 183—184°, wl. in den meisten Mitteln; l. in Mineralsäuren, die Lsgg. scheiden allmählich, beim Kochen sofort Lacton aus. Aus der Lsg. in Eg. fallen mit KOH Kalium enthaltende Flocken. — *Verb.* $C_{18}H_{21}O_3N$, aus dem Lacton mit methylalkoh. Methylamin im Rohr bei 100° (1 Stde.); Nadelchen (aus wss. CH_3OH), F. 174—175° unter Zers.; wird durch verd. HCl in die Komponenten gespalten. — Das Cyanhydrin liefert bei schwachem Erwärmen mit methylalkoh. Methylamin die nicht ganz rein zu erhaltende *Verb.* $C_{18}H_{22}O_4N_2$; sirupös, allmählich fest werdend, unl. in W., ll. in A., gibt mit verd. HCl das Lacton. Durch teilweise Verseifung bei mehrtägigem Stehen in wss.-alkoh. Lsg. entsteht derselbe Körper, der sich bei der Einw. von Methylamin auf das Lacton bildet. (Monatshefte f. Chemie 33. 1029—54. 2/11. [7/6.*] 1912. Wien. I. Chem. Lab. d. Univ.)
HÖHN.

Hans Meyer und Karl Steiner, *Notiz über das Trimethylparamid.* Das von MUMM u. BERGELL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3949; C. 1912. II. 2104) beschriebene *Trimethylparamid* wird beim Erhitzen von mellithsaurem Methylamin auf 200° erhalten. Es wird zweckmäßig aus Chlorbenzol umkrystallisiert, aus dem es sich in Nadeln ausscheidet. Bei andauerndem Kochen mit KOH wird es quantitativ zu Mellithsäure verseift. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3676—77. 28/12. [9/12.] 1912. Prag. Chem. Lab. d. Deutsch. Univ.)
SCHMIDT.

Joh. Schöttle, *Über die Einwirkung von Hydroxylamin und Phenylhydrazin auf Dehydrobenzoylessigsäure.* *Berichtigung.* (Vgl. SCHÖTTLE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2342; C. 1912. II. 1360.) Die Rk. des freien Hydroxylamins mit Dehydrobenzoylessigsäure wird in der Weise ausgeführt, daß man schwefelsaures Hydroxylamin mit alkoh. KOH umsetzt, filtriert und zu dem Filtrat das N-Phenyllactam der Dehydrobenzoylessigsäure hinzugibt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3779. 28/12. [9/12.] 1912.)
SCHMIDT.

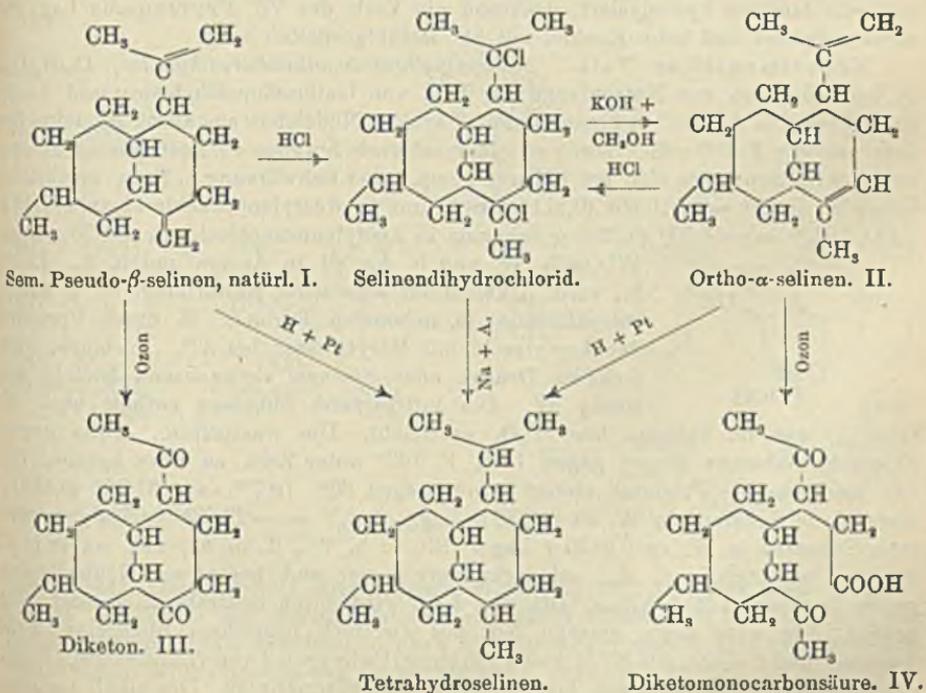
J. B. Senderens und Jean Aboulenc, *Esterifizierung der Cyclanole durch die aromatischen Säuren.* (Vgl. S. 104.) Die Cyclanole lassen sich in der l. c. angegebenen Weise durch aromatische SS., bei welchen, wie bei der Benzoesäure und den Toluylsäuren, die COOH-Gruppe direkt am Kern sitzt, nicht esterifizieren, sondern zerfallen hierbei in Cyclen und W. Dagegen gelingt die Esterifizierung ohne Schwierigkeit, wenn SS. angewandt werden, deren COOH-Gruppe durch einen aliphatischen Rest vom Kern getrennt ist, wie es z. B. bei der Phenyllessig- und -propionsäure der Fall ist. Man erhitzt die Cyclanole mit einem geringen Überschuß an S. in Ggw. von 2—3% H_2SO_4 , bezogen auf das Volumen des Cyclanol-säuregemisches, 30—40 Minuten auf ca. 100° und fraktioniert das Rohprod. unter 25 mm Druck. Farblose, ölige, angenehm riechende Fl., die sich unter gewöhnlichem Druck teilweise in Cyclen und S. zers. — *Cyclohexylphenylacetat*, Kp_{25} 180,5°, D_4^0 1,0335, n_D^{13} = 1,518. — *o-Methylcyclohexylphenylacetat*, Kp_{25} 186°, D_4^0 1,0374, n_D^{13} = 1,512. — *m-Methylcyclohexylphenylacetat*, Kp_{25} 188°, D_4^0 1,0323, n_D^{13} = 1,510. — *p-Methylcyclohexylphenylacetat*, Kp_{25} 188,5°, D_4^0 1,0316, n_D^{13} = 1,509. — *Cyclohexylphenylpropionat*, Kp_{25} 193,5°, D_4^0 1,0432, n_D^{13} = 1,515. — *o-Methylcyclohexylphenylpropionat*, Kp_{25} 198,5°, D_4^0 1,0286, n_D^{13} = 1,510. — *m-Methylcyclohexylphenylpropionat*, Kp_{25} 200°, D_4^0 1,0235, n_D^{13} = 1,508. — *p-Methylcyclohexylphenylpropionat*, Kp_{25} 200,5°, D_4^0 1,0225, n_D^{13} = 1,507. — *Menthylphenylacetat*, ölige, sich bei 0° verdickende Fl., Kp_{25} 205,5°, D_4^0 0,9887. — *Menthylphenyl-*

propionat, Nadeln, F. 28,5°, Kp.₂₅ 216°. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 1254—56. [9/12.* 1912].)

DÜSTERBEHN.

F. W. Semmler und Felix Risse, *Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle (zur Konstitution des Selinens)*. Bei der Oxydation des Selinens (vgl. S. 157) mit Ozon und KMnO_4 ergab sich, daß das regenerierte Selinen nicht vollständig identisch ist mit dem natürlichen. Es gelang zum ersten Male, das Vorkommen eines semicyclischen Sesquiterpens (Pseudo- β -selinen) (I.) in der Natur nachzuweisen. I. Ozonisation des natürlichen Selinens (Pseudo- β -selinen). Als indifferentes Ozonisationsprod. wurde nach dem Einleiten von Ozon in eine Eg.-Lsg. des natürlichen Selinens ein Diketon, $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (III.), gewonnen, das durch Behandlung mit KMnO_4 in Aceton gereinigt wurde. Kp.₁₁ 179—186°; D.²⁰ 1,0644; $n_D = 1,49983$; $\alpha_D = +6^\circ 36'$. — Disemicarbazon, $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_3$. Krystalle aus Methylalkohol, F. 228° (unter Zers.). Das durch Zersetzen des Semicarbazons mit Oxalsäure wiedergewonnene Diketon zeigt Kp.₁₁ 178—180°; D.²⁰ 1,0566; $n_D = 1,49994$; $\alpha_D = +15^\circ$. Die sauren Ozonisationsprod. sind gering und im wesentlichen identisch mit den sauren Oxydationsprod. aus regeneriertem Selinen (vgl. unten). — II. Bei der Ozonisation des regenerierten Selinens [Ortho-(α -selinen)] (II.) Kp.₁₁ 128—132°; D.²⁰ 0,9190; $n_D = 1,50920$; $\alpha_D = +61^\circ 36'$ (aus dem Dihydrochlorid gewonnen); erhält man neben geringen Mengen des Diketons, $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_2$; Disemicarbazon, F. 226°, hauptsächlich eine Diketocarbonsäure, $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_4$ (IV.). — Methylester, $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_4$, Kp.₁₁ 185—190°; D.²⁰ 1,0635; $n_D = 1,47889$; $\alpha_D = +4^\circ 24'$.

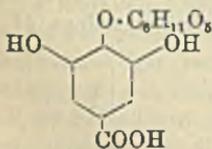
Aus den Unterss. ergibt sich, daß das natürlich vorkommende Selinen ein Gemenge ist, das hauptsächlich aus semicyclischen Pseudo- β -selinen neben wenig Ortho- α -selinen besteht. Die β -Verb. läßt sich über das Dihydrochlorid in die α -Verb. überführen, dem nur wenig β -Verb. beigemischt ist; beide geben dasselbe feste Dihydrochlorid. Vff. formulieren die Rkk. wie folgt:



(Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3725—31. 28/12. [Dez.] 1912. Breslau. Lab. d. Techn. Hochschule.) ALEFELD.

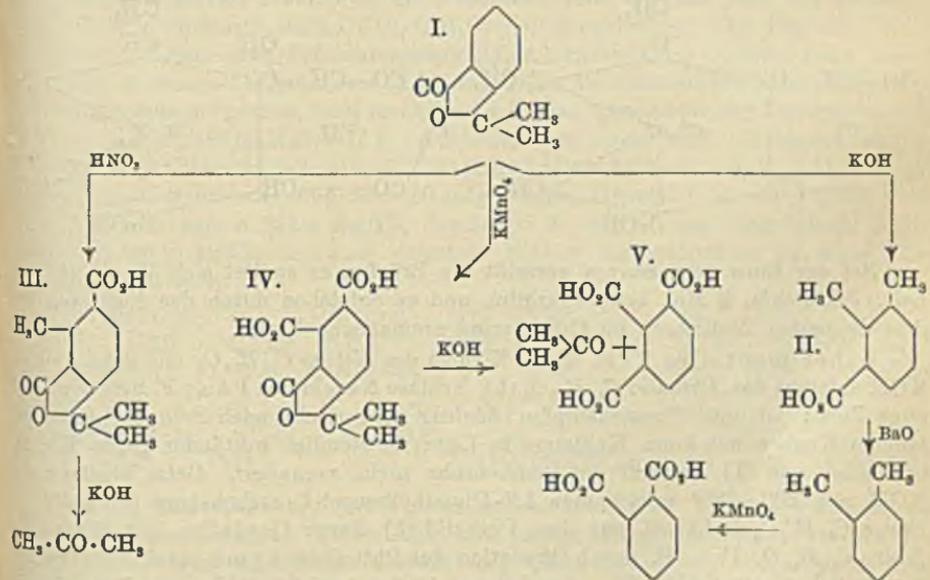
Emil Fischer und Hermann Strauß, *Synthese einer β -Glucosidogallussäure*. Im Anschluß an die Synthese der Glucoside von Resorcin und Phloroglucin (vgl. E. FISCHER und H. STRAUSS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2467; C. 1912. II. 1653) haben Vff. auch das Derivat der Gallussäure dargestellt, um es mit Tannin und ähnlichen Gerbstoffen vergleichen zu können. Für die Kombination mit Acetobromglucose wurde nicht die freie Gallussäure, sondern ihr Äthylester gewählt u. die Kondensation in Acetonlsg. durch Natronlauge bewirkt. Der so entstandene *Tetraacetylglucosidogallussäureäthylester* läßt sich durch kaltes Barytwasser vollständig zur Glucosidogallussäure verseifen. Den Namen *Glucosidosäuren* für diese Körperklasse glauben Vff. dem zwar kürzeren, aber weniger präzisen Namen der Glucoverbb. (vgl. F. TIEMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 18. 1595) vorziehen zu dürfen. Die *Glucosidogallussäure*, $C_6H_{11}O_5 \cdot O \cdot C_6H_2(OH)_3 \cdot CO_2H$, ist einbasisch, dreht in wss. Lsg. nach links und wird von Emulsin sowohl selbst, wie als Na-Salz leicht in Traubenzucker und Gallussäure gespalten. Die Einw. des Emulsins, sowie die Bildungsweise deuten darauf hin, daß ein β -Glucosid vorliegt. Die braunrote Färbung mit $FeCl_3$ erlaubt den Schluß, daß die paraständige Phenolgruppe der Gallussäure den Zuckerrest bindet. Von dem von E. GILSON aus dem chinesischen Rhabarber isolierten „Glucogalline“ (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 136. 386; ferner C. 1903. I. 882) unterscheidet sie sich durch leichtere Löslichkeit in absol. A. u. die Eisenchloridfärbung (in verd. wss. Lsg.). Ein zweites Glucosid der Gallussäure hat K. FEIST (vgl. Chem.-Ztg. 32. 918 u. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1493; C. 1912. II. 254) als Glucogallussäure beschrieben. Aber auch dieses Präparat ist von der Verb. der Vff. total verschieden; denn die Glucogallussäure enthält 1 Mol. W. weniger, reduziert stark FEHLINGSche Lsg. und wird beim Kochen mit verd. SS. nur sehr langsam hydrolysiert, während die Verb. der Vff. FEHLINGSche Lsg. gar nicht reduziert und beim Kochen mit SS. leicht gespalten wird.

Experimenteller Teil. *Tetracetylglucosidogallussäureäthylester*, $C_{33}H_{28}O_{14}$, B. beim Zufügen von Natronlauge zur Lsg. von Gallussäureäthylester und Acetobromglucose in Aceton bei Zimmertemp. Farblose Nadelchen aus absol. A., feine Nadeln aus W.; F. 180—181° (korr.) zu einer schwach braunen Fl. nach geringem, vorherigem Sintern; zers. sich bei höherer Temp. unter Schwärzung u. Entw. stehender Dämpfe. $[\alpha]_D^{20} = -10,66^\circ$ (0,3114 g Substanz in Acetyltetrachlorid zu 5,0518 g Lsg.), $[\alpha]_D^{20} = -10,63^\circ$ (0,2746 g Substanz in Acetyltetrachlorid zu 4,3626 g Lsg.). Wl. in h. W. und h. Ä., sl. in Aceton und h. A. Ll. in k., verd. Alkali unter schwacher Rotfärbung. — *β -Glucosidogallussäure* (s. nebensteh. Formel). B. durch Verseifen der Acetylverb. mit Barytwasser bei 37°. Farblose, vielfach zu Drusen oder Sternen verwachsene Nadeln aus wenig W. Die lufttrockene Substanz enthält noch W. (15,3%), das im Vakuum über P_2O_5 entweicht. Die wasserfreie, etwas hygroskopische Substanz sintert gegen 155°, F. 193° unter Zers. zu einer braunen Fl.; das wasserhaltige Präparat sintert schon gegen 80°. $[\alpha]_D^{20} = -21,30^\circ$ (0,3350 g wasserfreie Substanz in W. zu 3,4636 g Lsg.), $[\alpha]_D^{20} = -22,08^\circ$ (0,0534 g wasserfreie Substanz in W. zu 0,6120 g Lsg.). Sl. in h. W., ll. in A., zwl. selbst in h. Aceton, wl. auch in sd. Ä., schmeckt stark sauer und bedarf zur Neutralisation gegen Lackmus 1 Mol. Alkali. Die wss. Lsg. wird durch neutrales Bleiacetat nicht gefällt, gibt aber einen starken Nd. mit zweifach basischem Bleiacetat. Fällt Leimlsg. nicht. Gibt mit KCN keine Färbung (Unterschied von Gallussäure). Eisenchloridfärbung in verd., wss. Lsg. braunrot (charakteristisch). Die alkal. Lsg. der



Glucosidogallussäure reduziert bei kurzem Kochen FEHLINGSche Lsg. so gut wie gar nicht. Von warmen verd. Mineralsäuren wird das Glucosid sehr leicht gespalten. Der Verlauf der Rk. läßt sich polarimetrisch verfolgen, da das Glucosid nach links, der Traubenzucker nach rechts dreht. Sowohl die freie S., wie das Na-Salz werden von Emulsin leicht hydrolysiert. Im ersteren Falle findet starke Abscheidung von koaguliertem Eiweiß statt, ohne aber die Wrkg. des Fermentes zu beeinträchtigen. Die freie Gallussäure wurde aus der Reaktionsflüssigkeit ausgeäthert und durch F., sowie die KCN-Probe identifiziert, der freie Zucker mit FEHLINGScher Lsg. nachgewiesen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3773—79. 28/12. [9/12.] 1912. Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) CZSENSNY.

F. Angelico, *Über das Pikrotoxin*. (Forts. von Gazz. chim. ital. 41. II. 337; C. 1912. I. 1024.) Während es Vf. bisher nur möglich gewesen ist, die funktionelle Bedeutung einiger O-Atome des *Pikrotoxins* und *Pikrotins* zu bestimmen, ist es ihm neuerdings gelungen, auch die chemische Natur der beiden letzten O-Atome aufzuklären. Unter den Prodd. der Einw. von HJ und rotem Phosphor auf Pikrotoxin und Pikrotin hat Vf. ein *Keton* $C_{14}H_{18}O_2$ erhalten. Von den 3 O-Atomen desselben ist nur eins ketonartig gebunden, die beiden anderen sind weder Bestandteile einer Aldehyd- noch Keton- noch Hydroxylgruppe, noch auch pyron-, bzw. chinonartig gebunden. Aus diesem Keton erhält man durch Kochen mit konz. alkoh. Kalilauge einen neuen *Körper* $C_{14}H_{14}O_2$ (*Phthalid*) (I). Derselbe ist ebenso wie das von KOTHE dargestellte Dimethylphthalid (vgl. LIEBIGS Ann. 248. 62) sehr beständig gegen HJ und gegen alkoh. Kali, wird aber wie dieses (vgl. GUCCI, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 6. I. 295) beim Schmelzen mit KOH zerlegt. Aus dem Phthalid erhielt Vf. hierbei Aceton und 1,2-Dimethylbenzol-3-carbonsäure (II).



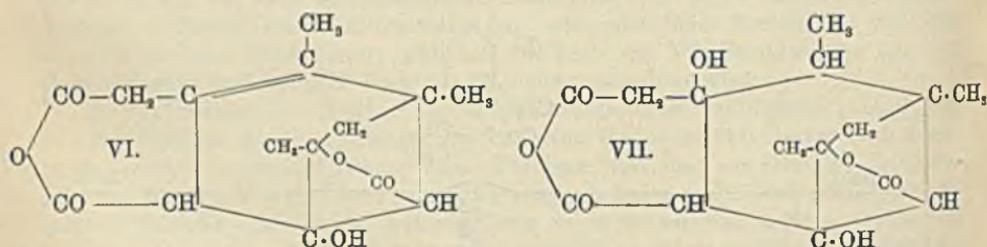
vom F. 144°. Das Ba-Salz dieser Säure ergab bei der trocknen Dest. o-Xylol, welches seinerseits bei der Oxydation Phthalsäure lieferte. Wurde dagegen das Phthalid (I) mit HNO_3 oxydiert, so blieb die Phthalidgruppe intakt, und es wurde nur die eine Methylgruppe zur Carboxylgruppe oxydiert, so daß Vf. eine *Säure* $C_{14}H_{12}O_4$ von der wahrscheinlichen Konstitution III. erhielt, welche mit KOH ge-

schmolzen ebenfalls Aceton lieferte. Oxydation des Phthalids (I.) mit alkal. KMnO_4 -Lsg. dagegen ergab eine Säure $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (IV.), welche mit Resorcin ein Fluorescein ergab, und beim Schmelzen mit KOH in Aceton u. 1,2,3-Benzoltricarbonsäure (V.) gespalten wurde.

Auch das Keton $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_3$ liefert beim Schmelzen mit Kali Aceton und enthält wahrscheinlich eine Ketomethylengruppe, da es mit Amylnitrit bei Ggw. von Natriumäthylat eine Isonitrosoverb. liefert, welche ihrerseits durch Einw. von $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{OH}$ in ein Dioxim übergeht. Nach allen diesen Beobachtungen hält Vf. das Pikrotoxinin und das Pikrotin für Derivate des Hydrobenzols, u. zwar das erstere für ein Derivat des Tetrahydrobenzols, das Pikrotin für ein Derivat des Hexahydrobenzols. Aus der überaus heftigen Einwirkung von alkalischer KMnO_4 -Lsg. in der Kälte schließt Verfasser auf das Vorhandensein einer Mittelbrücke innerhalb des Sechsrings. Da das Pikrotin 1 Mol. H_2O mehr enthält als das Pikrotoxinin, kann letzteres nur eine Hydroxylgruppe enthalten, das von R. MEYER und BURGER aufgefundene Diacetylderivat hält Vf. für ein Monoacetylderivat, da die mitgeteilten Analysen auf beide Körper stimmen. Endlich nimmt Vf. an, daß im Pikrotoxinin und im Pikrotin 3 O-Atome anhydridartig gebunden sind,

woraus durch Elimination von CO_2 das Keton $\text{CH}_3-\text{CO} > \text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \begin{array}{c} -\text{CO} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$

entsteht, u. daß von den 6 O-Atomen des Pikrotoxinins 3 anhydridartig, 2 lactonartig gebunden sind, und das letzte eine OH-Gruppe bildet, während das 1 Mol. W. mehr enthaltende Pikrotin 2 Hydroxyle enthält. Auf Grund seiner Beobachtungen stellt Vf. für das Pikrotoxin (VI.) und für das Pikrotin (VII.), allerdings mit allem Vorbehalt, die folgenden Formeln auf:



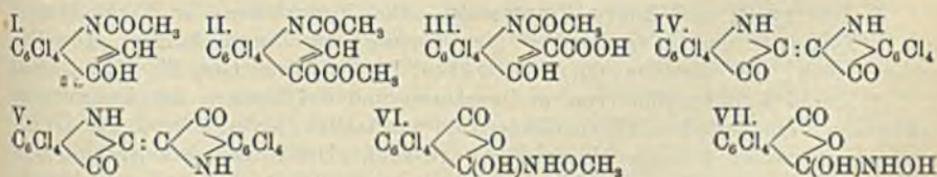
Bei der Einw. von Säuren zerreißt die Brücke, es spaltet sich W. ab (1 Mol. beim Pikrotoxin, 2 Mol. beim Pikrotin), und es entstehen durch das Auftreten der drei doppelten Bindungen im C-Sechsring aromatische Verb.

Experimenteller Teil. Beim Kochen des Ketons $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_3$ mit konz., alkoh. KOH entsteht das Phthalid $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (I.), farblose Nadeln aus PAe.; F. 81° ; Kp. 290° ohne Zers.; ist mit Wasserdämpfen flüchtig und riecht nach Sellerie. Geht bei langem Kochen mit konz. Kalilauge in Lsg.; ist ziemlich beständig gegen KMnO_4 und wird von HJ bei 180° im Bombenrohr nicht verändert. Beim Erhitzen mit KOH auf $260-280^\circ$ erhält man 1,2-Dimethylbenzol-3-carbonsäure (F. 144°). — Säure $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_4$ (III.). B. aus dem Phthalid (I.) durch Oxydation mit HNO_3 . — Säure $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_6$ (IV.). B. durch Oxydation des Phthalids (I.) mit alkal. KMnO_4 -Lsg. Krystallisiert mit 1 Mol. W., das bei ca. 130° entweicht. Gibt mit Resorcin ein Fluorescein, wird beim Schmelzen mit KOH in Aceton und 1,2,3-Benzoltricarbonsäure (F. ca. 185°) gespalten. Gibt ein krystallinisches K- und ein Ag-Salz. Zum Schluß bezieht sich Vf. noch auf eine (konstitutionell nicht aufgeklärte) Verb. die JOHANNES SIELISCH aus Pikrotoxinin u. Pikrotin hergestellt hat (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2555; C. 1912. II. 1824) und erklärt sie für identisch mit seinem

Phthalid (I.). (Gazz. chim. ital. 42. II. 540—45. 9/11. [5/10.] 1912. Palermo. Chem.-Pharmaz. Inst.)

CZENSNY.

W. R. Orndorff und F. H. Nichols, *Octochlorindigo und einige Derivate der Tetrachloranthranilsäure und der Tetrachlorphthalsäure*. Tetrachloranthranilsäure (VILLIGER, BLANGEY, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3549; C. 1909. II. 1435) ist ein inneres Ammoniumsalz und kann direkt azotiert werden. Bei Einw. von Dimethylanilin auf die diazotierte Lsg. entsteht Dimethylaminoazotetetrachlorbenzol-o-carbonsäure, $C_6Cl_4(COOH)[N : NC_6H_4N(CH_3)_2]$, Ausbeute ca. 90%. Glänzend rote Substanz (über das K-Salz gereinigt), fast unl. in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Ist als Indicator nicht verwendbar. Tetrachloranthranilsäureformanilid, $C_8H_3O_2NCl_4$ (VILLIGER, BLANGEY, l. c.) geht beim Kochen mit Essigsäureanhydrid in ein Acetat, $C_8H_2O_2NCl_4(C_2H_3O)$, über. Ausbeute 90%. Farblose, rechtwinklige Platten (aus A. und dann aus Bzl.), F. 166,5° (korr.). Verss., die aus ω -Cyanmethyltetrachloranthranilsäure beim Verseifen entstehende Tetrachlorphenylglycin-o-carbonsäure (VILLIGER, BLANGEY, l. c., Badische Anilin- und Sodafabrik, DRP. 220839; C. 1910. I. 1564) nach der von MAUTHNER und SUIDA (Monatshefte f. Chemie 9. 728) für die Darst. von Phenylglycin-o-carbonsäure angegebenen Methode zu gewinnen, führten nur zu sehr geringen Ausbeuten. Kocht man Tetrachlorphenylglycin-o-carbonsäure 2 Stdn. lang mit der gleichen Gewichtsmenge geschmolzenen Natriumacetats und der fünffachen Menge Essigsäureanhydrid, so wird CO_2 abgespalten, und es entsteht ein Gemisch des Mono- und des Diacetats des Tetrachlorindoxyls, das durch wasserfreien Ä. getrennt werden kann. Das in Ä. wl. Diacetat des Tetrachlorindoxyls, $C_8HONCl_4(C_2H_3O)_2$ (II.), bildet schwach hellblau gefärbte Krystalle (aus Ä. + Tierkohle), F. 167° (unkorr.). Nach dem Auskrystallisieren des Diacetats erhält man beim Konzentrieren der äth. Lsg. das Monoacetat des Tetrachlorindoxyls, $C_8H_2ONCl_4(C_2H_3O)$ (I.), in schlanken, mkr. Prismen, F. 195° (unkorr.). Kocht man Tetrachlorphenylglycin-o-carbonsäure 1 Stde. lang mit der fünffachen Menge Essigsäureanhydrid und gießt die entstandene Lsg. in Eiswasser, so erhält man als grünes, bald erstarrendes Öl das Monoacetat der Tetrachlorindoxylsäure, $C_8H_2O_3NCl_4(C_2H_3O)$ (III.). Ausbeute fast quantitativ. Schwach gelblich-grünes Krystallpulver (aus Ä.), F. 225° (korr.). Das Ag-Salz, $Ag \cdot C_{11}H_4O_4NCl_4 \cdot H_2O$, erhält man, wenn man eine nach 10-stdg. Stehen filtrierte Lsg. von 1 g des reinen Acetats in 60 ccm h. (über $AgNO_3$ destilliert) A. mit 65 ccm einer alkoh. $AgNO_3$ -Lsg. (ca. 30 g $AgNO_3$ im Liter) versetzt. Kleine, hellgraugrüne, zu Kugeln vereinigte Nadelchen.



Kocht man eine Lsg. von 5 g des reinen Acetats in 250 ccm 4-n. NH_3 nach dem Verdünnen auf ca. 2 l 1 Stde. lang unter Durchleiten eines starken Luftstromes, so wird das Acetat verseift und unter Abspaltung von CO_2 quantitativ Octochlorindigo, $C_{16}H_2O_2N_2Cl_8$ (cis-Form IV. oder trans-Form V.), gebildet. Amorphes, tief purpurfarbendes Pulver mit Kupferglanz. Sublimiert bei 360° im Luftstrom unter geringer Zers. und bildet dann rhombische Plättchen, die in dünner Schicht grün sind und bei steigender Dicke erst rot und dann blau werden. Das amorphe Material löst sich in k., konz. H_2SO_4 mit grüner, beim Erwärmen dunkler werdender Farbe. Beim Eingießen in W. wird der purpurne Octochlorindigo scheinbar un-

verändert ausgefällt. L. in Anilin mit grüner, in h. Nitrobenzol mit blauer Farbe, ll. in Dimethylanilin mit blauer Farbe. Krystallisiert aus Dimethylanilin in mkr., gut ausgebildeten Spindeln.

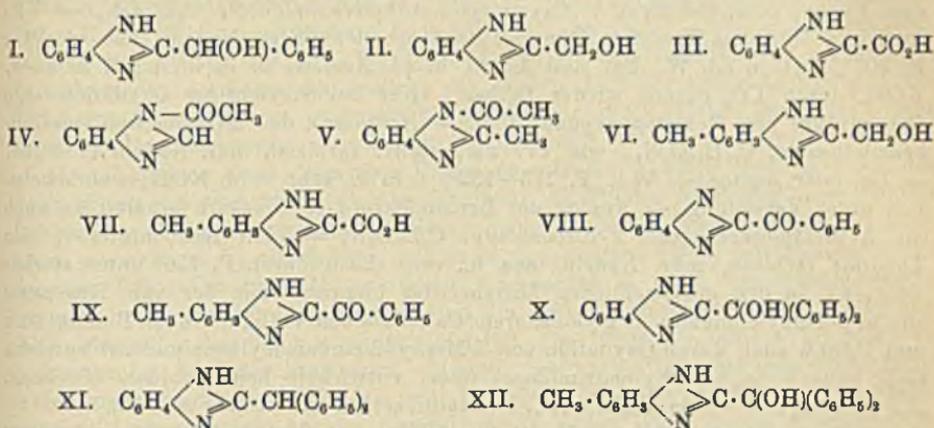
VIII. $C_6Cl_4 \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown O \\ \diagup C: NOH \end{matrix}$ Hydroxylaminderivate des Tetrachlorphthalsäureanhydrids. Der *Methyläther des Tetrachlorphthaloximhydrats*, $C_6H_5O_4NCl_4$ (VI.) entsteht, wenn man eine methylalkoh. Hydroxylaminslg. mit einer methylalkoh. Lsg. des Tetrachlorphthalsäureanhydrids 1 Stde. lang unter Rückfluß kocht. Man verd. dann stark mit W., verdampft zur Trockne und extrahiert unverändertes Anhydrid mit Bzl. Der in Bzl. unl. Rückstand wird aus Methylalkohol krystallisiert. Kleine rhombische, schwach gelbe Platten, F. 246—247° (korr.) unter Zers. Löst sich in k., kaustischen Alkalien, geht aber in wss.-alkal. Lsg. in eine unl. rote Substanz über. Wird durch $FeCl_3$ nicht gefärbt, während Hydroxamsäuren immer violette Färbung geben. Gibt beim Erhitzen auf 160° kein W. ab, sublimiert aber etwas bei dieser Temp.

Ein ganz anderes Prod. entsteht in wss. Lsg. Erhitzt man 17,4 g Hydroxylaminhydrochlorid in 50 ccm W., 13,3 g Na_2CO_3 , in 50 ccm W. und 57,2 g des Anhydrids 1 Stde. lang in einem lebhaft sd. Wasserbade und krystallisiert das noch feuchte Material aus Methylalkohol, so erhält man eine Verb., die wahrscheinlich *Tetrachlorphthaloximhydrat* (VII.), ein stabiles Additionsprod. aus Hydroxylamin u. Tetrachlorphthalsäureanhydrid, darstellt. Kleine, fast vollkommen farblose Prismen, F. 254° (korr.). Spaltet schon bei 50° im H-Strom W. ab und geht in *Tetrachlorphthaloxim*, $C_6HO_3NCl_4$ (VIII.) über. Citronengelbe Prismen (aus wasserfreiem Bzl.), F. 254° (korr.). (Der für das Hydrat angegebene F. ist in Wirklichkeit der des Anhydrids, da ersteres beim Erhitzen in das wasserfreie Prod. übergeht). Wird, wie das Hydrat, durch Alkali in die roten Salze des Oxims übergeführt, die beim Erwärmen mit kaustischen Alkalien leicht unter B. von Tetrachlorphthalsäure zers. werden. Beim Stehen mit kaustischen Alkalien in der Kälte geben die Alkalisalze in die farblosen, in W. ll. Salze der Tetrachlorphthalhydroxamsäure über. Das Na-Salz des Tetrachlorphthaloxims, $Na \cdot C_6O_3NCl_4$, entsteht leicht, wenn man eine Lsg. von 5 g des Oxims in 500 ccm Methylalkohol mit überschüssigem Natriumacetat kocht. Kocht man das Oximhydrat 1 Stde. lang mit der 4—5-fachen Menge Essigsäureanhydrid, so entsteht *Tetrachlorphthaloximacetat*, $C_6O_3NCl_4(C_2H_3O)$. Weiße Nadeln (aus wasserfreiem Ä.), F. 176° (korr.). Wird schon beim Stehen mit 90%ig. A. verseift. Sll. in Bzl. und h. absol. A., weniger leicht l. in k., absol. A. (Amer. Chem. Journ. 48. 473—500. Dez. [Okt.] 1912. Ithaca, N.-Y. CORNELL Univ.)

ALEXANDER.

A. Bistrzycki und Georg Przeworski, *Die Konstitution der Verbindungen aus o-Diaminen und α -Oxysäuren. Acetylierung von Benzimidazolen*. Die Vff. weisen nach, daß die von GEORGESCU (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 25. 952; C. 92. I. 711) durch Kondensation von α -Oxysäuren und o-Diaminen der Benzolreihe erhaltenen vermeintlichen Chinoxalinderivate tatsächlich, entsprechend der HINSBERG'schen Ansicht, Benzimidazolderivate sind. Die Kondensationsprodd. von o-Phenyl- und m,p-Toluyldiamin mit Glykolsäure ließen sich zu Benzimidazolcarbonsäuren oxydieren, die durch Abspaltung von CO_2 glatt die bekannten Benzimidazole lieferten. Daß Oxysäuren mit einem sekundären Hydroxyl unter den gleichen Bedingungen ebenfalls Benzimidazolderivate liefern, folgt daraus, daß das Prod. aus Mandelsäure und o-Phenylendiamin bei der Oxydation mit CrO_3 ein Keton (VIII.) gibt. Minder durchsichtig liegen die Verhältnisse bei der untersuchten Oxysäure mit tertiärem alkoh. Hydroxyl, der Benzilsäure. Während die Prodd. aus Glykol-, Milch- oder Mandelsäure mit o-Diaminen (Benzimidazole) verschieden sind von denen aus den entsprechenden α -Halogen-carbonsäuren (Oxydihydrochinoxaline), gibt o-Phenylendiamin mit Benzilsäure dieselbe Verb. wie mit

Diphenylchloroessigsäure. Wahrscheinlich ist auch das Benzilsäureprod. ein Benzimidazol; seine B. aus Diphenylchloroessigsäure ist so zu erklären, daß bei der Rk. zunächst H_2O austritt, das auf das Chloratom einwirkt unter Abspaltung von HCl und B. eines Benzilsäurerestes. — Benzimidazol, wie auch sein 2-Methylderivat lassen sich durch sd. Essigsäureanhydrid unschwer acetylieren; die Acetylverb. sind sehr leicht verseifbar.



Experimentelles. Durch 3-stünd. Erhitzen von 7 g o-Phenylendiamin mit 12,5 g Mandelsäure auf $130-135^\circ$ erhält man 2-(α -Oxybenzyl)-benzimidazol = I., Reinausbeute 6 g, identisch mit GEORGESCUS *Phenyltetrahydroketochinoxalin*; mkr. Täfelchen oder flache Nadeln (aus Bzl.), F. $200,5-201,5^\circ$, wl. in w., verd. KOH. — Analog entsteht aus m-p-Toluyldiamin das 2-(α -Oxybenzyl)-5-methylbenzimidazol, identisch mit GEORGESCUS *Phenyltetrahydroketotoluchinoxalin*; sintert bei 198° , F. $199,5-200,5^\circ$, wl. in sd. Bzl.; Reinausbeute 56% der Theorie. — 2-(α -Oxäthyl)-benzimidazol, aus o-Phenylendiamin u. Milchsäure bei $105-110^\circ$ (2 Stdn.), farblose, mkr., vierseitige Täfelchen (aus sd. W.), F. $179-180^\circ$; swl. in h. Bzl., ll. in k. A., verd. k. HCl oder KOH. — Milchsäure und m-p-Toluyldiamin liefern glatt 2-(α -Oxäthyl)-5-methylbenzimidazol (identisch mit GEORGESCUS *Methyltetrahydroketotoluchinoxalin*); farblose, mkr. Täfelchen, F. $178-179^\circ$.

2-(Oxymethyl)-benzimidazol, $C_8H_8ON_2$ = II., aus o-Phenylendiamin mit 1,5 Mol. Glykolsäure bei 120° (2 Stdn.); Ausbeute 75% der Theorie. Farblose Täfelchen (aus h. A.), F. $171-172^\circ$, swl. in sd. Bzl., ll. in k. Eg., verd. HCl, konz. H_2SO_4 , ferner in verd. KOH, daraus durch CO_2 unverändert fällbar. Wird bei kurzem Kochen mit Essigsäureanhydrid u. Natriumacetat acetyliert, wahrscheinlich in der Hydroxylgruppe. — Acetylverb., $C_{10}H_{10}O_2N_2$, mkr. Prismen oder Täfelchen (aus Bzl. + Lg.), F. $99-101^\circ$, swl. in sd. W., krystallisiert daraus beim Erkalten unverändert; l. in k., sehr verd. NaOH, anscheinend unter Verseifung. — Benzimidazol-2-carbonsäure, $C_8H_8O_2N_2$ = III., aus Oxymethylbenzimidazol mit $KMnO_4$ und etwas Sodalg. in sd. W. ($\frac{1}{2}$ Stde.); feine Prismen mit $2H_2O$ (aus sd. H_2O), verwitern über 80° , zers. sich bei raschem Erhitzen bei 169° unter starker Gasentw.; swl. in h. A., Ä., Bzl., ll. in h. verd. Essigsäure, k. verd. HCl u. Natriumdicarbonatlg. — Ba- $C_{10}H_{10}O_4N_4$, undeutliche Krystalle (aus h. W.), zwl. in h. W. — Erhitzt man die Benzimidazol-2-carbonsäure so lange auf ihren F., bis die Gasentw. beendet ist, so hinterbleibt Benzimidazol, $C_7H_8N_2$, F. 170° (aus W.). — Beim Erhitzen der Benzimidazol-2-carbonsäure oder des Benzimidazols selbst mit Essigsäureanhydrid erhält man 1-Acetylbenzimidazol, $C_9H_8ON_2$ = IV.; farblose, prismatische Nadeln (rasch aus sd. W., dann aus Bzl.-Lg.), F. $113-114^\circ$, ll. in k. Eg.

und Aceton und w. Bzl. Wird durch etwas längeres Kochen mit W., ferner durch Erwärmen mit verd. Sodalsg. oder verd. Mineralsäuren zu Benzimidazol verseift. — *1-Acetyl-2-methylbenzimidazol*, $C_{10}H_{10}ON_2 = V.$, aus 2-Methylbenzimidazol mit h. Essigsäureanhydrid; farblose, mkr. Nadeln (rasch aus h. W.) oder mkr. Prismen (aus Bzl.-PAe.), F. 85–86°, wl. in w. Ä., ll. k. Chlf., wird durch sd. W. verseift.

Aus m-p-Toluyldiamin u. Glykolsäure erhält man in derselben Weise wie das Phenylendiaminderivat *2-Oxymethyl-5-methylbenzimidazol*, $C_9H_{10}ON_2 = VI.$; Ausbeute 75% der Theorie. Dünne Täfelchen oder flache Nadeln (aus sd. W.), F. 203°, swl. in sd. W., Bzl. und Ä., zll. in sd. Aceton, ll. in k. A.; l. in verd. KOH, durch CO_2 daraus wieder fällbar. Gibt bei vorsichtiger Oxydation eine Carbonsäure vom Zersetzungspunkt 156°. — *Acetylverb.* des 2-Oxymethyl-5-methylbenzimidazols, $C_{11}H_{12}O_2N_2$, wie IV. dargestellt, farblose, mkr. Nadeln (aus Bzl. + Lg. oder Aceton + W.), F. 129–132°, l. in k., sehr verd. KOH, wahrscheinlich unter Verseifung. — Analog der Benzimidazol-2-carbonsäure erhält man auch die *5-Methylbenzimidazol-2-carbonsäure*, $C_9H_8O_2N_2 = VII.$; Ausbeute 45% der Theorie; farblose, mkr. Nadeln (aus h. verd. Essigsäure), F. 156° unter starker Zers., wl. in den gebräuchlichen Mitteln. Ist identisch mit der von HINSBERG aus m-p-Toluyldiamin u. glykolsaurem Ca erhaltenen Verb., die nach BAMBERGER und BERLÉ auch durch Oxydation von 5-Methyl-2-cinnamylbenzimidazol entsteht. Geht beim F. in 5-Methylbenzimidazol über, entwickelt beim Erhitzen mit konz. H_2SO_4 kein CO . — Ba- $C_{18}H_{14}O_4N_4$, krystallinische Flocken (aus sd. W.).

2-Benzoylbenzimidazol, $C_{14}H_{10}ON_2 = VIII.$, aus 2-(α -Oxybenzyl)-benzimidazol mit CrO_3 in sd. Eg.; farblose, mkr. Nadeln (aus verd. A.), F. 209–210° unter Dunkelfärbung, zll. in h. Bzl., ll. in w. Eg. — *2-Benzoylbenzimidazolphenylhydraxon*, $C_{20}H_{18}N_4$, gelbliche, sechsseitige Täfelchen (aus A. mit h. W.), F. 185–186°; ll. in k. Bzl., weniger in Eg. — *2-Benzoylbenzimidazolmethylphenylhydraxon*, $C_{21}H_{18}N_4$, mkr., gelbe Prismen (aus h. A.), F. 225°; wl. in sd. Bzl., ll. in h. A. — Analog dem Keton VIII. entsteht durch vorsichtige Oxydation des 2-(α -Oxybenzyl)-5-methylbenzimidazols mit CrO_3 in Eg. das *2-Benzoyl-5-methylbenzimidazol*, $C_{15}H_{12}ON_2 = IX.$; farblose Nadeln (aus A. + W.), F. 140–141°, ll. in w. Bzl. und k. Eg., ferner in verd., w. KOH, daraus durch CO_2 wieder fällbar. Gibt mit Phenylhydrazin oder Methylphenylhydrazin Hydrazone, die beim Umkrystallisieren verharzen.

Benzilsäure liefert bei 3–4-stünd. Erhitzen mit 1 Mol. o-Phenylendiamin auf 150–160° *2-(Diphenyloxymethyl)-benzimidazol*, $C_{20}H_{16}ON_2 = X.$ (?); farblose, mkr. Täfelchen (aus A. + W.), F. 221–223°, swl. in sd. Bzl., zll. in h. Eg.; die violette Lsg. in konz. H_2SO_4 wird beim Erwärmen tiefer u. bläulicher. Unter den gleichen Bedingungen wie oben entsteht Verb. X. aus Diphenylchloroessigsäure mit $1\frac{1}{2}$ Mol. o-Phenylendiamin. — Analog dem Benzilsäurederivat erhält man *2-(Benzhydryl)-benzimidazol*, $C_{20}H_{16}N_2 = XI.$, aus o-Phenylendiamin und Diphenylessigsäure; farblose, mkr., prismatische Nadeln, F. 218–220°, mäßig l. in sd. A., ll. in k. Eg., swl. in 10%ig., sd. HCl, ll. in k., konz. H_2SO_4 ohne Färbung. — *2-(Diphenyloxymethyl)-5-methylbenzimidazol*, $C_{21}H_{18}ON_2 = XII.$ (?), analog X. aus Diphenylchloroessigsäure und m-p-Toluyldiamin; farblose, mkr. Prismen (aus verd. A.) oder Nadelchen (aus Eg. + W.), F. ca. 255° nach vorherigem Sintern. — Die von GEORGESCU aus β -Phenyläthylmilchsäure mit o-Diaminen dargestellt und für Tetrahydroketochinoxaline gehaltenen Verbb. sind vermutlich Benzimidazolderivate, ebenso die mit 1,2-Naphthylendiamin entstehenden komplizierteren Körper. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3483–95. 7/12. [19/11.] 1912. Freiburg [Schweiz.] I. Chem. Lab. d. Univ.)

HÖHN.

R. von Walther und H. Roch, Zur Kenntnis der Thiazole. Die Tatsache, daß aus asymmetrisch disubstituierten Thioharnstoffen bei Einw. von α -Halogen-

ketonen meist Aminothiazole, bisweilen aber auch andere Prodd., z. B. aus *as*-Dimethylthioharnstoff und Bromacetophenon Rhodanacetophenon und Dimethylamin (SPICA, CARRARA, Gazz. chim. ital. 19. II. 422; C. 91. II. 157) entstehen, erklären die Vf. auf folgende Weise: Zunächst addiert der Schwefel des Thioharnstoffs das α -Halogenketon, z. B. Bromacetophenon (I.); findet dann als zweite Phase Enolsalzbildung statt, u. zwar mit dem stärker basischen Aminrest des Thioharnstoffs, u. treten dann erst HCl u. H_2O aus, so sind zwei Möglichkeiten vorhanden: a) Ist $R_1R_2 \cdot NH$ eine schwächere Base als NH_3 , so findet normale Aminothiazolbildung statt: (II. u. III.). b) Ist R_1R_2NH eine stärkere Base als NH_3 , also z. B. Dimethylamin, so kann der Austritt von H_2O u. HCl nur unter Aufspaltung des Thioharnstoffs erfolgen u. es entsteht ein Zwischenprod., welches durch Hydrolyse sofort in Rhodanacetophenon u. Dialkylamin zerfällt (IV., V. u. VI.).

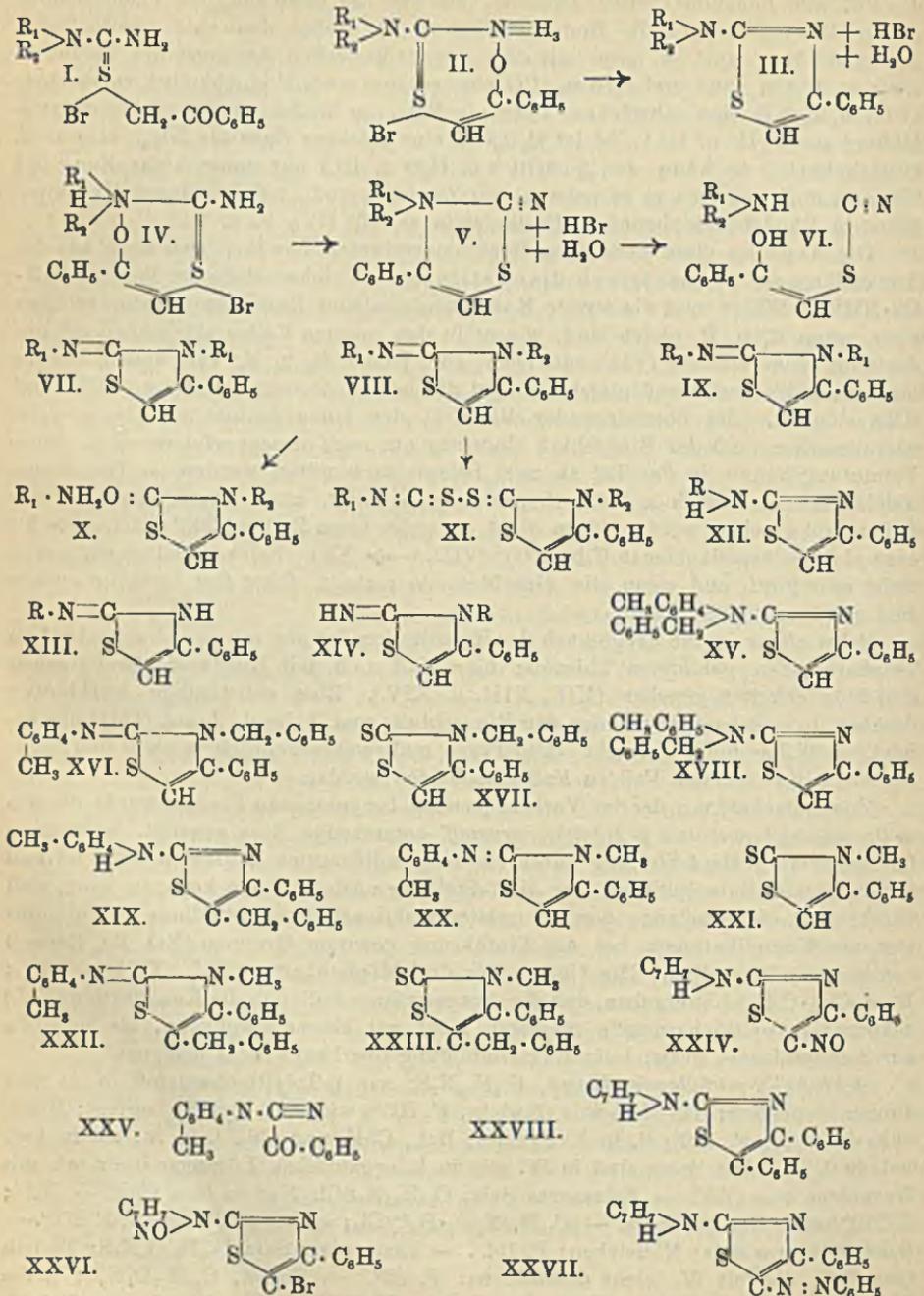
Die Annahme eines derartigen Reaktionsverlaufes bewährt sich auch bei der Anwendung auf symmetrisch disubstituierte Thioharnstoffe der Form: $R_1HN \cdot OS \cdot NHR_2$. Wählt man als zweite Komponente wieder Bromacetophenon, so kann zwar, wenn R_1 u. R_2 gleich sind, wie es in den meisten Fällen tatsächlich ist, nur das eine Iminothiazolin (VII.) entstehen; sind jedoch R_1 u. R_2 verschieden und in ihrer Basizität annähernd gleich, so sind die beiden isomeren Formen (VIII.) und (IX.) möglich. Bei überwiegender Basizität des einen Aminrestes hingegen ist vorauszusehen, daß der Ringschluß eindeutig nur nach diesem erfolgen wird. Diese Vermutung konnte in der Tat an zwei Beispielen bestätigt werden. — Die Frage, welcher Aminrest sich an der Ringbildung beteiligt, kann durch Abspalten der Iminogruppe gelöst werden; dazu dient entweder konz. HCl bei 200° (VIII. \rightarrow X.) oder aber Schwefelkohlenstoff bei 200° (VIII. \rightarrow XI.). Solche Spaltungen gehen meist sehr glatt, und wenn die eine Methode versagt, führt fast stets die andere zum gewünschten Resultat.

Schwieriger ist die Frage nach der Konstitution der aus monosubstituierten Thioharnstoffen gebildeten Thiazole; hier sind z. B. mit Bromacetophenon schon drei Möglichkeiten gegeben (XII., XIII. u. XIV.). Eine vollständige Aufklärung darüber, in welchem Sinne hier der Ringschluß zum Thiazol, bezw. Thiazolin erfolgt, ist bisher nicht erbracht. Die Frage muß wahrscheinlich je nach den Basizitätsverhältnissen von Fall zu Fall entschieden werden.

Zur Entscheidung der im Vorhergehenden besprochenen Fragen wurde die aus α -Bromacetophenon und *p*-Tolylthioharnstoff entstehende Base gewählt, weil dann im Thiazolkern die 4-Stellung durch ein sehr indifferentes Radikal besetzt ist und für eventuelle Substitutionen nur die 5-Stellung noch in Frage kommen kann, weil andererseits die Besetzung der am meisten reaktionsfähigen *p*-Stellung im Toluidinrest vor Komplikationen bei der Einführung gewisser Gruppen (NO, Br, Benzyl) von vornherein schützt. Die Unters. der drei Möglichkeiten (XII., XIII. u. XIV.; $R = CH_3 \cdot C_6H_4$) hat ergeben, daß der Ausgangsbasis lediglich die Konstitution (XII.) zukommt. Acylthioharnstoffe reagieren nicht mit Bromacetophenon, sie scheinen zur Aminothiazol-, bezw. Iminothiazolinbildung überhaupt nicht geeignet.

4-Phenyl-2-*p*-tolylaminothiazol, $C_{16}H_{14}N_2S$; aus *p*-Tolylthioharnstoff in A. und Bromacetophenon; das HBr-Salz (Nadeln, F. 205°) wird mit Pyridin zerlegt; Blättchen (aus A.); F. 123° ; ll. in k. Pyridin, Bzl., Chlf. und CS_2 , l. in Ä., wl. in Lg., unl. in W. — Die Salze sind in W. wie in k. organischen Lösungsmitteln wl. mit Ausnahme von Chlf. — Salzsäures Salz, $C_{16}H_{15}N_2S \cdot Cl$; Nadeln (aus Chlf. + Bzl.); F. 212° (unter Grünfärbung). — $(C_{16}H_{14}N_2S)_2 \cdot H_2PtCl_6$; orangene Blättchen; F. 230° . — Schwefelsäures Salz; Nadelchen; F. 152° . — Essigsäures Salz, $C_{16}H_{15}O_2N_2S$; Nadeln (aus Eg.), die mit W. leicht dissoziieren; F. 85° . — Pikrat, $C_{21}H_{17}O_7N_5S$; gelbe Nadeln (aus A.); F. 185° . — Rhodanid; Nadeln; F. 125° . — Phenylcarbaminoderivat, $C_{21}H_{19}ON_2S$; dargestellt mit Phenylisocyanat; Blättchen (aus Chlf. und absolutem

A.); F. 196,5°; unl. in W., swl. in Lg., Ä., Bzl., Eg. — *Acetylverb.*, 4-Phenyl-2-acetyl-p-tolylaminothiazol, $C_{18}H_{16}ON_2S$; wl. Prismen; F. 124,5°. — 4-Phenyl-2-benzoyl-p-tolylaminothiazol, $C_{23}H_{18}ON_2S$; Nadeln oder harte Prismen (aus Bzl.), F. 207°. —



Additionsprod. aus 4-Phenyl-2-p-tolylaminothiazol und Pikrylchlorid, $C_{23}H_{16}O_6N_5ClS$;

dargestellt in absol. A.; rote Nadeln; F. 90° unscharf; ziemlich labil; spaltet sich durch Säuren, wie Alkalien in die Komponenten. — *Additionsprod. aus 4-Phenyl-2-p-tolylaminothiazol und o,p-Dinitrochlorbenzol*, $C_{22}H_{17}O_4N_4ClS$; dargestellt in h., absol. A.; dunkelrote Krystalle; F. nicht scharf ca. 60°; ist außerordentlich labil.

as.-Benzyl-p-tolylthioharnstoff, $C_{15}H_{16}N_2S = C_6H_5CH_2 \cdot N(C_6H_4CH_3) \cdot CS \cdot NH_2$; aus p-Toluidin mit Benzylchlorid bei 175°; das Benzyltoluidin (salzsaures Salz, F. 181°) wird mit Rhodanammonium erhitzt; Nadeln (aus absol. A.); F. 155,5°; swl. in Lg. und W.; swl. in Ä.; ll. in Eg., Bzl. und Chlf. — *4-Phenyl-2-benzyl-p-tolylaminothiazol*, $C_{23}H_{20}N_2S$ (XV.); dargestellt aus as.-Benzyl-p-tolylthioharnstoff und Bromacetophenon in alkoh. Lsg. und Pyridin; Prismen (aus Bzl. u. absol. A.); F. 125°; ll. in Chlf. u. CS_2 ; l. in Ä. und h. Lg. — HCl-Salz; swl. in W. u. HCl. — Platindoppelsalz; hellorangene Nadeln (aus 50%ig. Eg.); F. 225°. — Pikrat; harte Prismen (aus Eg.); F. 155°. — *4-Phenyl-3-benzyl-2-p-tolyliminothiazolin*, $C_{23}H_{20}N_2S$ (XVI.); aus s-Benzyl-p-tolylthioharnstoff und Bromacetophenon in A. und Pyridin; Nadeln (aus gleichen Tln. Bzl. und absol. A.); F. 152°; ll. in Eg., Chlf. und CS_2 ; wl. in Ä.; swl. in Lg. — Platindoppelsalz; hellorangene Nadeln (aus 50%ig. Eg.); F. 233°. — Pikrat; Prismen (aus Eg.); F. 155°. — *4-Phenyl-3-benzyl-2-thioketothiazolin*, $C_8H_7NS_2$ (XVII.); aus dem Iminothiazolin (XVI) und CS_2 bei 200°; gelbliche Nadeln (aus absol. A.); F. 101°; l. in Lg. und Ä.; sll. in Bzl., Chlf., CS_2 u. h. Eg.

5-Benzyl-4-phenyl-2-benzyl-p-tolylaminothiazol, $C_{30}H_{26}N_2S$ (XVIII.); aus 4-Phenyl-2-p-tolylaminothiazol und Benzylchlorid nach 8 Stdn. bei 175°; Nadeln (in einem Gemisch aus gleichen Tln. Bzl. und absol. A.); F. 125°. — Dibenzylderivat. Daneben entsteht ein im Gemisch aus Bzl. und A. schwerer l. Benzylderivat vom F. 174°; Nadeln; die Löslichkeitsverhältnisse entsprechen denen der ll. Verb.; ist wohl *5-Benzyl-4-phenyl-2-p-tolylaminothiazol*, $C_{28}H_{18}N_2S$ (XIX.); gibt mit CS_2 bei 200° wenig p-Tolylsenfö. — Platindoppelsalz; orangene Blättchen (aus 50%ig. Eg.); F. 203°. — Pikrat; Nadeln (aus Eg.); F. 151°. — Acetylderivat, $C_{25}H_{22}ON_2S$; Prismen (aus gleichen Tln. Bzl. u. absol. A.) oder Nadeln; F. 144°. — *4-Phenyl-3-methyl-2-p-tolyliminothiazolin*, $C_{17}H_{16}N_2S$ (XX.); aus 4-Phenyl-2-p-tolylaminothiazol mit Jodmethyl und Methylalkohol bei 110°; entsteht auch durch Kondensation von s-Methyl-p-tolylthioharnstoff mit Bromacetophenon; Blätter (aus verd. A.); F. 118°; ll. in CS_2 , Chlf., Bzl., Ä. und Eg.; wl. in Lg. — Pikrat; Nadeln (aus Eg.); F. 158°. — *4-Phenyl-3-methyl-2-thioketothiazolin*, $C_{10}H_9NS_2$ (XXI.); das Methylderivat wird mit CS_2 auf 200° erhitzt; gelbliche Nadeln (aus absol. A.); F. 127°. — *5,4-Benzyl-phenyl-3-methyl-2-p-tolyliminothiazolin*, $C_{24}H_{22}N_2S$ (XXII.); entsteht bei der Methylierung des 5-Benzyl-4-phenyl-2-p-tolylaminothiazols; Prismen (aus absol. A.); F. 151°; l. in Pyridin, Bzl., CS_2 und Chlf., wl. in Ä. und Lg. — Salzsaures Salz; zwl. in W. — Jodmethylat; Nadeln; F. ca. 250° unter Zers. — Das Thiazolin gibt mit CS_2 bei 200° *5-Benzyl-4-phenyl-3-methyl-2-thioketothiazolin*, $C_{17}H_{15}NS_2$ (XXIII.); silberglänzende Blättchen (aus A.); F. 116°.

5-Brom-4-phenyl-2-p-tolylaminothiazol, $C_{16}H_{13}N_2BrS$ (XXIV.); aus 4-Phenyl-2-p-tolylaminothiazol in Bzl. und Br; ll. Nadeln (aus Bzl. + Lg.); F. 134° unter Zers.; sehr schwache Base. — HBr-Salz, $C_{16}H_{14}N_2Br_2S$; Prismen (aus Chlf. und Bzl.); F. 179° unter Zers.; sehr reaktionsfähig; ziemlich leicht zersetzlich; wird durch Zinkstaub und Essigsäure zu 4-Phenyl-2-p-tolylaminothiazol reduziert. — Acetylverb. (5-Brom-4-phenyl-2-acetyl-p-tolylaminothiazol), $C_{18}H_{15}ON_2BrS$; Prismen; Nadeln (aus A.); F. 142,5°.

5-Nitroso-4-phenyl-2-p-tolylaminothiazol, $C_{16}H_{13}ON_2S$ (XXV.); aus 4-Phenyl-2-p-tolylaminothiazol in Amylnitrit bei ca. 50°; gelbbraune Blättchen (aus absol. A.); F. 184° unter Zers.; l. in Ä., Eg. und Chlf.; wl. in CS_2 und Lg. — HCl-Salz; rote Nadeln. — *5-Nitroso-4-phenyl-2-acetyl-p-tolylaminothiazol*, $C_{18}H_{15}O_2N_2S$; dunkelrote Blättchen; F. 163°. — Silbersalz, $Ag \cdot C_{16}H_{13}O_2N_2S$. Undeutlich krystallinisch

rote Masse; sehr zersetzlich; bei raschem Erhitzen verpufft es. — Aus 5-Nitroso-4-phenyl-2-p-tolylaminothiazol in heißer Natronlauge bildete sich *Benzoyl-p-tolylcyanamid*, $C_{15}H_{13}ON_2$ (XXV.), und Rhodanwasserstoffsäure und Benzoesäure. — 5-Brom-4-phenyl-2-p-tolylnitrosoaminothiazol, $C_{16}H_{13}N_3SOBr$ (XXVI.): aus der Bromverb. XXIV. in Amylnitrit; Nadeln (aus absol. A.); F. 220°; zeigt geringe Beständigkeit gegen SS. und Unlöslichkeit in Alkalien. — 5-Phenylazo-4-phenyl-2-p-tolylaminothiazol, $C_{22}H_{18}N_4S$ (XXVII.); Anilin wird mit Amylnitrit diazotiert und 4-Phenyl-2-p-tolylaminothiazol zugeführt; orangefarbene Nadeln (aus Eg.); F. 191°; ll. in Pyridin, CS_2 , Chlf.; l. in Bzl. und Ä.; wl. in A. und Lg. — HCl-Salz; dunkelviolettrote Nadeln mit grünem Flächenschimmer; F. 184° unter Zers.; dissoziiert leicht mit W. — 5-Phenylazo-4-phenyl-2-acetyl-p-tolylaminothiazol, $C_{24}H_{20}ON_4S$; rote Prismen (aus A.); F. 217°. — 5-p-Nitrophenylazo-4-phenyl-2-p-tolylaminothiazol, $C_{22}H_{17}O_2N_4S$; mit p-Nitroanilin; dunkelrote Nadeln (aus Eg.); F. 245° unter Zers. — HCl-Salz; dunkelrotviolette Nadeln mit dunkelgrünem Flächenschimmer; F. unscharf 250°. — 5-p-Nitrophenylazo-4-phenyl-2-acetyl-p-tolylaminothiazol, $C_{24}H_{19}O_2N_4S$; dunkelrote Nadeln; F. unscharf 250°. — 4,5-Diphenyl-2-p-tolylaminothiazol, $C_{22}H_{18}N_2S$ (XXVIII.); aus Bromdesoxybenzoin und p-Tolylthioharnstoff in alkoh. Lsg. und Pyridin; Nadeln (aus gleichen Teilen Bzl. und absol. A.); F. 178°; ll. in Chlf. und CS_2 , wl. in Ä. und Lg. — HCl-Salz; wl. in Wasser.

Das Verhalten der wichtigsten beschriebenen Amino- und Imino- und Iminothiazole gegen Diazolösungen wurde weiter untersucht. Zwischen Amino- und Iminothiazolen besteht ein scharfer und typischer Gegensatz: erstere kuppeln mit Diazolsg., letztere nicht; man kann mit Hilfe dieses Verhaltens rasch konstatieren, ob ein monosubstituierter Thioharnstoff mit Bromacetophenon oder analogen α -Halogenketonen derart reagiert, daß der Ammoniakrest im Thiazolring gebunden wird oder umgekehrt. Im ersteren Falle entsteht ein Amino- und im letzteren ein Iminothiazol, das nicht mit Diazolsg. reagieren würde. — 4-Phenyl-2-allylaminothiazol, $C_{11}H_{13}N_2S$ (vgl. XII.); aus Bromacetophenon und Allylthioharnstoff in alkoh. Lsg. u. Pyridin; Nadeln (aus verd. A.); F. 73°; ll. in Ä., Bzl., Chlf. u. CS_2 , wl. in Lg.; liefert mit Diazolsg. ein rotgefärbtes Azoderivat. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 87. 27–66. 20/12. 1912. Org.-chem. Lab. Techn. Hochschule Dresden.) BLOCH.

John Gunning Moore Dunlop, *Eine Untersuchung einiger dicyclischen, quaternären Ammoniumverbindungen*. (S. 114.) γ -Jodpropylpiperidin, $C_6H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot J$, aus seinem Hydrojodid (GABRIEL, COLMAN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2875; C. 1906. II. 1268) und KOH, liefert beim Erhitzen auf dem Wasserbade 1,1-Trimethylenpiperidiniumjodid, $C_8H_{13}NJ$ (I.), farblose Tafeln aus A., F. 174°, etwas hygroskopisch; das hieraus mittels Ag_2O gewonnene amorphe Hydroxyd geht bei der Dest. in γ -Oxypropylpiperidin, $C_6H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$, stark alkal. Öl, Kp. 211°, Kp.₁₀ 100°, D_4^{16} 0,89427, $n_D^{16,3} = 1,45094$, etwas mit W. mischbar, über, das auch aus Trimethylenchlorhydrin und Piperidin in Ggw. von KOH erhalten wurde. — Benzoyloxypipylpiperidin, $C_6H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$, nach SCHOTTEN-BAUMANN dargestellt, Öl, ll. in A., Ä.; $C_{15}H_{21}O_2N \cdot HCl$, farblose Prismen aus A., F. 186°. — γ -Oxypropylpiperidinbenzyljodid, $C_{15}H_{24}NJ = C_6H_{10}NJ \cdot (C_7H_7) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$, aus γ -Oxypropylpiperidin und Benzyljodid, farblose Prismen aus A., F. 162°.

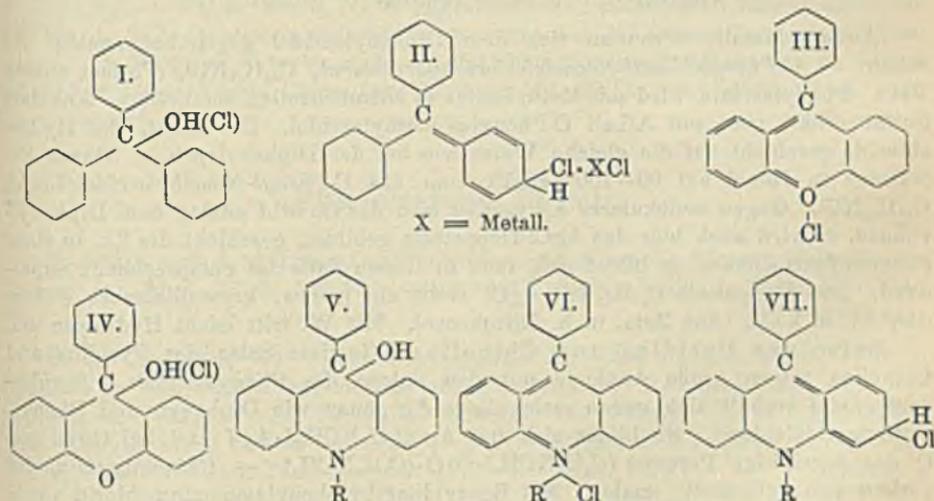


Das von MARCKWALD und FROBENIUS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 3557; C. 1901. II. 1257) beschriebene 1,1-Äthylenpiperidiniumchlorid ist Diäthylendipiperi-

dindichlorid (II.); Dijodid, aus Jodäthylpiperidin, F. 330° (vgl. ASCHAN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 988; C. 99. I. 1108). — Äthylendipiperidindibenzyljodid, $C_{26}H_{38}N_2J_2$, aus Äthylendipiperidin und Benzyljodid, Prismen aus A., F. 205–206°, swl. in A. — β -Chloräthylpiperidinhydrochlorid, aus β -Oxyäthylpiperidin und konz. HCl bei 150° in 8 Stdn., F. 231°. — β -Jodäthylpiperidinhydrojodid, $C_7H_{14}NJ \cdot HJ$, aus β -Oxyäthylpiperidin und rauchender HJ bei 100° in 8 Stdn., farblose Prismen aus A., F. 212°. (Journ. Chem. Soc. London 101. 1998–2003. Oktober 1912. Cambridge. Univ. Chem. Lab.)

FRANZ.

L. H. Cone, *Die Salze des Acridins, Pyridins und Chinolins*. (Vorläufige Mitteilung.) Die Salze des *Acridins, Pyridins* und *Chinolins* werden im allgemeinen als Ammoniumsalze klassifiziert, d. h. als Salze bei denen das Säureradikal im Molekül an eine Stickstoffvalenz gebunden ist. Eine Reihe von N-freien Salzen, z. B. O oder S enthaltenden Salzen sind als Oxonium- und Thioniumsalze angesprochen worden. Salze nur aus C u. H bestehend sind als Chinocarboniumsalze bekannt geworden, bei dieser ist ein Benzolring chinoid gebunden. GOMBERG und CONE (LIEBIGS Ann. 370. 142; 376. 183; C. 1909. I. 751; 1910. I. 1255) haben eine Reihe der als Oxonium- und Thioniumsalze bekannten Verbb. als wahre *Chinocarboniumsalze* identifiziert. Zwischen den O- und S-freien Derivaten der Triphenylmethanreihe (I.) und den Derivaten der Xanthenole und Thioxanthenole (IV.) besteht eine vollkommene Analogie. Die nahe Analogie der letzteren, als Oxonium- oder Thioniumsalze (III.) betrachtet, zu den Chinocarboniumsalzen der Triphenylcarbinole (II.), läßt darauf schließen, daß O und S nicht das Zentrum der Basizität dieser Xanthenolsalze darstellt.

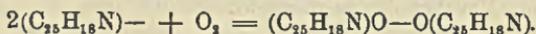


Vf. hat nun die Salze von Acridin speziell von *Phenylacridol* (V.) näher untersucht. *Phenylacridol* kann als Derivat von Diphenylamin, Pyridin, Chinolin oder Triphenylcarbinol aufgefaßt werden. Die Salze haben — als Ammoniumsalze betrachtet — (Chinolin oder Pyridinderivate) die Formulierung VI. u. als Triphenylcarbinolderivat diejenige eines Chinocarboniumsalzes (VII.).

Nach HANTZSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 339; 44. 1801; C. 1910. I. 743; 1911. II. 615) können die Acridolsalze keine des Carboniumtyps sein, da bei der Behandlung mit Alkali (konz.) gefärbte, wasserlösliche, ionisierbare Basen erhalten werden, die zu farblosen, in W. unl., nicht ionisierbaren Pseudobasen oder Acridolen

tautomerisiert werden können. In der zweiten (l. c.) Arbeit kommt HANTZSCH der Ansicht des Vfs. durch die Annahme von Nebenvalenzen (WERNER) näher u. gibt Formulierungen, die denen der Chinocarbonsalze ähnelt.

Experimenteller Teil. *C-Phenyl-N-phenylacridolchloridhydrochlorid*, $C_{25}H_{19}NCl_2$ (Formel analog VII.). Entsteht bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf N-Phenylacridon nach ULLMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2520; C. 1908. I. 263). Das Hydrochlorid entsteht am besten, wenn eine konz. Lsg. des Diphenylacridols in Chlf. mit wenigen cem Acetylchlorid vermischte der Einw. gasförmiger HCl ausgesetzt wird. Durch Ausfällen mit Bzl. und PAe. erhält man glänzende, gelbe Platten oder feine Nadeln. Die rohe Verb. enthält noch 1 Mol. HCl, wahrscheinlich am N gebunden, doch ist dies Mol. HCl so lose gebunden, daß es durch Trocknen im Vakuum über Natriumkalk völlig abgespalten wird. Durch Abspaltung des Mol. HCl im Vakuum bei 150—160° erhält man das *C-Phenyl-N-phenylacridolchlorid*, $C_{25}H_{18}NCl$ (Formel analog VII.). Aus Chlf. + Bzl. und PAe., citronengelbes in Bzl. und PAe. unl. Pulver. Ll. in W., A., Nitrobenzol u. Chlf. F. liegt oberhalb des Kp. von H_2SO_4 . — Bei der Einw. von molekularem Silber auf das Chlorid erhält man das *AgCl-Doppelsalz*, $C_{25}H_{18}NCl \cdot AgCl$. Aus molekularen Mengen in fast quantitativer Ausbeute herstellbar. Dunkelgelbe, in Chlf. und Nitrobenzol ll., in A. und säurefreiem W. l. Masse. Wird zu der wes. Lsg. ein Tropfen HNO_3 hinzugefügt, so tritt B. von AgCl ein. — Als Nebenprod. muß bei der B. des Doppelsalzes, die B. einer ungesättigten Verb. analog dem Triphenylmethyl erfolgen. Durch Schütteln des Chlorids mit molekularem Silber in einer Lsg. von Nitrobenzol wird ein Peroxyd gebildet:



Andere Metalle verhalten sich dem Diphenylacridol gegenüber analog wie Silber. — *C-Phenyl-N-methylacridolchloridhydrochlorid*, $C_{20}H_{17}NCl_2$ (Formel analog VII.). Phenylacridin wird mit Methylsulfat in Nitrobenzollsg. methyliert. Aus dem Sulfat erhält man mit Alkali C-Phenyl-N-methylacridol. Die Herst. des Hydrochlorids geschieht auf die gleiche Weise wie bei der Diphenylverb. — Durch Erwärmen in Toluol auf 90—100° erhält man das *C-Phenyl-N-methylacridolchlorid*, $C_{20}H_{16}NCl$. Gegen molekulares Ag verhält sich das Chlorid analog dem Diphenylchlorid, es wird auch hier das AgCl-Doppelsalz gebildet, geschieht die Rk. in einer Sauerstoffatmosphäre, so bildet sich auch in diesem Falle das entsprechende Superoxyd. Das Doppelsalz $C_{20}H_{16}NCl \cdot AgCl$ stellt ein gelbes, kristallinisches Pulver dar, wl. in k., l. ohne Zers. in h. Nitrobenzol. Mit W. tritt leicht Hydrolyse ein.

Salze des Pyridins und Chinolins. Gewisse Salze des Pyridins und Chinolins zeigen große Analogie mit den Salzen des Phenylacridols. *Pyridinmethyljodid* verhält sich gegen molekulares Ag genau wie Diphenyl- und Phenylmethylacridolchlorid. So bildet sich mit $Ag C_5H_5NCH_3 \cdot AgJ$ und bei Ggw. von O das zugehörige Peroxyd $(C_5H_5NCH_3) \cdot O \cdot O \cdot (C_5H_5NCH_3)$. — *Chinolinmethyljodid* verhält sich vollständig analog. Mit Benzyl-dimethylphenylammoniumchlorid sowie Tetramethylammoniumchlorid und molekularem Silber wird keine Einw. erhalten. (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 1695—1706. Dezember. [7/10.*] 1912. Ann Arbor. Mich. Univ. of Michigan.)

STEINHORST.

Otto Hübner, *Alkaloidchemie*. Bericht über Fortschritte im Jahre 1911. (Chem.-Ztg. 36. 1493—95. 24/12. 1505—7. 28/12. 1912.)

BUSCH.

Hermann Leuchs und Johannes Wutke, *Über die Isolierung des Hydrats einer vierten Strychninsulfosäure. Über Strychnosalkaloide*. XVII. (XVI. vergl. LEUCHS, PEIRCE, S. 303.) Auch beim Strychnin (vergl. LEUCHS, SCHNEIDER,

Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 2691; C. 1909. II. 216) wurden zu den drei bekannten Sulfosäuren eine neue aufgefunden, welche sich von jenen durch ihre Eigenschaften, besonders das Drehungsvermögen, deutlich unterscheidet. Ihre Zus. entspricht der eines Strychninsulfosäurehydrats, in welchem das W. chemisch gebunden sein muß, da es selbst bei 135° im Vakuum über P_2O_5 nicht ausgetrieben werden kann. Das Hydrat dürfte wohl kaum aus einer der bekannten drei Strychninsulfosäuren durch die Wrkg. der schwefligen S. entstanden sein, denn diese sind gegen SS. ziemlich beständig. Auch ein Zwischenprod. kann das Hydrat wegen seiner geringen Neigung, W. abzuspalten, kaum sein. Deshalb nehmen die Vf. an, daß Wasseranlagerung an eine vierte Strychninsulfosäure stattgefunden hat. — Wird das Hydrat mit einem Überschuß der Strychninsulfosäure zusammengebracht, so scheiden sich aus der erhitzten wss. Lsg. des Gemisches in der Kälte nadelförmige Kristalle aus, welche aus h. W. unverändert auskristallisieren können und wohl eine Doppelverb. von je 1 Mol. Säure und Hydrat vorstellen. Dafür spricht auch die Best. der optischen Aktivität in alkal. Lsg., welche bei verschiedenen Präparaten den ungefähren Mittelwert der Drehungen von Säure III und Hydrat ergeben hat. Die Verb. ist in Lsg. anscheinend nur bei Ggw. von überschüssiger Säure III, dem leichter l. Bestandteil völlig beständig. Ist solche nicht vorhanden, so wird sie durch längeres Erhitzen auf 100° völlig gespalten.

Verb. von Säure III und Hydrat, $C_{31}H_{33}O_5N_2S, C_{21}H_{24}O_6N_2S$; dünne Prismen oder Nadeln; beginnt sich bei 220° gelb zu färben und zers. sich gegen 250° zu einem dunklen Harz; l. in 10—15 Tln. h. W., ll. in was. Soda und verd. Alkalien, mit konz. entstehen amorphe Fällungen der Salze; zll. in $\frac{5}{10}$ -n. HCl u. Eg.; $[\alpha]_D^{20}$ in $\frac{1}{10}$ -n. NaOH (0,1723 g gel. in 8,3 ccm) = +101°. — Strychninsulfosäure-IV-hydrat, $C_{31}H_{24}O_6N_2S + 2H_2O$; kurze, schief abgeschnittene Prismen oder Rhomboeder (aus 120 Tln. h. W.); färbt sich von 260° an u. schm. bei 275° unter Zers.; ll. in Soda, wl. in $\frac{5}{10}$ -n. HCl; $[\alpha]_D^{20}$ in $\frac{1}{10}$ -n. NaOH (0,1506 g trockene Substanz gel. zu 7,49 g) = +18,3°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3686—91. 28/12. [9/12.] 1912. Chem. Inst. Univ. Berlin.)

BLOCH.

Physiologische Chemie.

F. Jadin und A. Astruc, *Das Vorkommen von Arsen im Pflanzenreich* (Journ. Pharm. et Chim. [7] 6. 529—35. 16/12. 1912. — C. 1912. I. 1730; II. 1291.)
DÜSTERBEHN.

G. L. Voerman, *Der Cyanwasserstoffgehalt der roten Rangoonbohnen*. Die in Rangoon in den Handel kommenden sogenannten roten Rangoonbohnen sind vermutlich eine Varietät von *Phaseolus lunatus*. Die Unters. der feingemahlener Bohnen ergab einen Gehalt von 0,025% HCN. (Chemisch Weekblad 9. 1058—62. 28/12.; Pharmaceutisch Weekblad 49. 1219—23. 28/12. 1912.)
HENLE.

W. Unger, *Über den Würzburger Baldrian. Beitrag zur anatomischen Kenntnis ätherisches Öl führender Zellen*. Vf. bringt Abbildungen von 3 Standortsvarietäten des Baldrians und Analysenzahlen in bezug auf D., Trockenrückstand, Asche und Säurezahl für aus den Varietäten hergestellte Tinkturen in Vergleich mit Harz-baldrian. Für brauchbare Tinkturen werden folgende Grenzzahlen aufgestellt: D. 0,906—0,915, Trockenrückstand 3,2—4,5%, Asche 0,07—0,15%, SZ. 14—17. Beigegeben sind mkr. Bilder von Hypodermiszellen der Baldrianwurzel und Epidermiszellen des Kirschlorbeerblattes, welche sehr schön zeigen, daß die Öltröpfchen von einem dünnen Häutchen umgeben sind. Die Substanz dieser Hülle ist indiffe-

rent gegen KOH u. Kupferoxydammoniak. (Apoth.-Ztg. 27. 1021—22. 25/12. 1912. Würzburg.) GRIMME.

Giulio Masoni, *Versuche über die Extraktion des Farbstoffs aus der Kirsche und Untersuchungen über seine Eigenschaften*. Der Farbstoff der Kirschen läßt sich leicht mit W. oder A., am besten in schwach wein- oder salzsaurer Lsg. ausziehen. Bei der Herst. mit W. erhält man einen violettroten, mit A. einen reinroten Farbstoff. Die wss. Auszüge sind trübe, lassen sich aber leicht durch Gelatine klären; sie sind viel weniger haltbar als die alkoh., die fast unbegrenzt haltbar sind. Licht u. Wärme verändern den Farbstoff nicht. Es ist einerlei, ob die Extraktion mit frischen oder getrockneten Früchten ausgeführt wird. Der Farbstoff läßt sich nicht auf Baumwolle oder Leinen, jedoch auf Wolle anfärben. Wegen seiner Ungiftigkeit eignet er sich ausgezeichnet zum Färben von Nahrungs- u. Genußmitteln. Zum *Nachweis desselben in Wein* gibt Vf. folgende Vorschrift: Eine Probe des Weines wird mit der 10-fachen Menge W. verd., 20 ccm der Lsg. werden mit 10 ccm 10%ig. Bleiacetatlg. geklärt, 10 ccm des Filtrats versetzt man mit 5 ccm 10%ig. Alaunlg. u. läßt absitzen. Naturwein wird vollkommen farblos, gefärbter Wein zeigt eine mehr oder minder intensive Violettfärbung. (Staz. sperim. agrar. ital. 45. 885—907. [Okt. 1912.] Pisa. Landw.-chem. Lab. d. Univ.) GRIMME.

Marc Bridel, *Über die Gegenwart von Gentiopikrin, Gentianose und Saccharose in der frischen Wurzel des asclepiablättrigen Enzians*. Vf. hat in der frischen Wurzel von *Gentiana Asclepiadea* L. Gentiopikrin, Gentianose u. Saccharose nachweisen können. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 1164—66. [2/12.* 1912.] DÜSTERBEHN.

C. A. Jacobson, *Untersuchungen über Alfalfa*. IV. Mitteilung. *In Alfalfasamen vorkommende Enzyme*. (III. Mitteilung: Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 1263; C. 1912. II. 1666.) Die vorliegenden Unterss. haben im *Alfalfasamen* die Anwesenheit folgender Enzyme ergeben: Enzyme, die analog Amylase und Emulsin Stärke und Amygdalin hydrolysieren; ein Enzym, welches ähnlich Rennin Milch koaguliert; ein Enzym, welches Purpurogallin aus einer Pyrogallollsg. mit H_2O_2 ausfällt, analog den gewöhnlichen Peroxydasen; ferner ein Enzym, welches gleich einer Protease Casein u. WITTES Pepton zerlegt. Aus den weiteren Unterss. folgt, daß diese Protease ein vegetables Erepsin darstellt, doch tritt keine Zerlegung ein mit Eialbumin, Serum, Legumin und Conglutin, die Zerlegung von Casein u. WITTES Pepton wird durch kleine Mengen Eialbumin und Serum gehindert. Die Alfalfasamen dürften keine Invertase enthalten, sollte eine Lipase vorhanden sein, so ist dieselbe nicht in W. l. Es ist nicht wahrscheinlich, daß die S., die sich in dem Samenextrakt beim Stehen bildet, durch eine Lipase gebildet wird, denn der klare Extrakt, der keine festen Bestandteile enthält, wird in der gleichen Zeit sauer u. ist nicht imstande, Äthylbutyrat zu hydrolysieren. In weiteren Unterss. sollen die Extrakte der Wurzeln, des Stammes u. der Blätter der Alfalfapflanze näher untersucht werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 1730—40. Dezember [11/10.] 1912. Nevada. Agric. Exp. Station.) STEINHORST.

Ugo Varvaro, *Einwirkung von Mangandioxyd und anderen Metallverbindungen auf die Keimung von Samen*. Die Verss. wurden ausgeführt mit Bohnen, Mais u. Pferdebohnen unter Düngung des Versuchsbodens mit MnO_2 , Fe_2O_3 u. den Oxyden des U, Ce, Cu, Pb, Zn, Al, Cd und Hg. Er ergab sich folgendes: Bohnen: Die genannten Oxyde haben alle mit Ausnahme des PbO eine keimungshemmende Wrkg. ausgeübt. — Mais: Die Oxyde des Zn, Pb, Cu, Cd, Al u. U wirken stimu-

lierend. — Pferdebohnen: Sämtliche Verbb. wirken schon in Dosen von 0,25% giftig. (Staz. sperim. agrar. ital. 45. 917—29. Palermo.) GRIMME.

Henri Micheels, *Wirkungsweise verdünnter Elektrolytlösungen auf das Keimen*. Es hatte sich früher (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1910. 51—101; C. 1910. I. 1798) ergeben, daß die günstige oder schädliche Wrkg. einer elektrolysierten Salzlsg. auf die Keimung nicht auf die elektrischen Ladungen oder Elektronen der Ionen zurückzuführen ist, sondern auf anodische und kathodische Veränderungen der Lsg. infolge der Elektrolyse. Die Ursachen des verschiedenen Verhaltens elektrolysierten und nichtelektrolysierten Lsgg. sollen hier weiter untersucht werden. Es war anzunehmen, daß die Wrkg. der anodisierten und kathodisierten Lsgg., z. B. von KCl, auf einen geringen Gehalt an freier Base oder Säure zurückzuführen sei. Eine Reihe von Verss. bestätigten diese Annahme. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1912. 753—65. 9/11. [Oktober] 1912. Physikal. Inst. d. Univ. Lüttich.) MEYER.

L. Maquenne und **E. Demoussy**, *Über die Verwendung des Manometers zum Studium der Atmung der Pflanzen*. (Vgl. S. 32.) Die direkte Best. des Atmungsquotienten mit Hilfe des Manometers wird dadurch unmöglich gemacht, daß ein relativ großer Teil der sich entwickelnden CO_2 im Zellsaft gel. bleibt. Die Best. des Druckes ermöglicht aber mit Hilfe der nachstehenden Formel die Beziehungen kennen zu lernen, welche zwischen den Druckschwankungen h , der Ladungsdichtigkeit δ und dem Absorptionskoeffizienten der untersuchten Blätter c existiert. Bezeichnet man mit V das innere Volumen des App., mit a das Volumen der gebildeten CO_2 , mit b das Volumen des absorbierten O , beide in der Zeiteinheit unter normalem Druck, mit $m = a/b$ den normalen Atmungskoeffizienten und setzt man ferner $b = K\delta$, so gelangt man zu:
$$\frac{h}{760} = \frac{K\delta t[(m-1)(1-\delta) - c\delta]}{V(1-\delta)(1-\delta + c\delta)}$$
 Diese Gleichung zeigt, daß für irgend eine Ladungsdichtigkeit h gleichzeitig Funktion von m und c ist, und zwar negativ, wenn $(m-1)(1-\delta) < c\delta$ ist und positiv im umgekehrten Falle. Es existiert also für δ stets ein Wert, welcher für einen bestimmten Absorptionskoeffizienten und einen Atmungsquotienten $m > 1$ zu $h = 0$ führt. Für jede Ladungsdichtigkeit, welche höher als diese Zahl ist, muß man also eine Verminderung des Druckes u. für jede andere eine Erhöhung desselben finden, was der Vers. bestätigte. Um eine Drucksteigerung in dem Falle, wo ein Atmungsquotient von 1,05—1,10 vorliegt, messen zu können, darf die Ladungsdichtigkeit 0,025—0,030 nicht übersteigen; am besten beträgt sie 0,01—0,02, entsprechend 1 bis 2 g Blätter pro 100 ccm.

Vf. benutzten für ihre Unterss. ein Differentialsystem, welches aus zwei zylindrischen Gefäßen von je etwa 150 ccm Rauminhalt bestand, deren Wandungen innen mit W. benetzt waren, um eine Sättigung der Innenluft mit Wasserdampf sicher zu stellen. Die beiden Gefäße sind durch eine enge U-förmige Röhre verbunden, derart, daß ein Wassermanometer gebildet wird. Man bringt die Blätter in den einen der beiden Zylinder und stellt das Ganze horizontal in einen Thermostaten. (Fig. im Original.) Man wartet 30—45 Minuten, bevor man die Zylinder schließt und die Beobachtungen beginnt. — Der App. wurde nur für qualitative Verss., d. h. zur Best. der Richtung und Geschwindigkeit des Vorganges benutzt. Für diese Zwecke leistet der App. vorzügliche Dienste.

Es ergibt sich aus den erhaltenen Resultaten, daß der Druck nicht immer, wie man allgemein glaubt, abnimmt, wenn man ein Pflanzenorgan in einem geschlossenen Raum erhält. Im Gegenteil, man wird häufig eine Drucksteigerung beobachten, vorausgesetzt, daß man Versuchsbedingungen einhält, unter denen eine solche

Steigerung eintreten kann, und vor allem, wenn man bei ca. 30° arbeitet, wo der Atmungsquotient, wenn er durch die Temp. beeinflußt wird, sein Maximum erreicht und der Absorptionskoeffizient gleichzeitig auf einen kleinen Wert reduziert wird. Der normale Atmungsquotient muß demnach bei 25—30° häufig höher als 1 sein. Über diesen Punkt gibt das Manometer am sichersten Aufschluß. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 1209—13. [9/12.* 1912].) DÜSTERBEHN.

Arturo Marescalchi, *Die Funktion der Blätter des Weinstocks in bezug auf die Traubenentwicklung*. Vorläufiger Bericht. Die Blätter wirken hauptsächlich als Transpirations- und Assimilationsorgane, so daß es einleuchtend ist, daß Blattmangel infolge Verringerung dieser Prozesse ungünstig auf den ganzen Lebensprozeß des Weinstocks einwirkt. So konnte Vf. nachweisen, daß durch Entblätterung von gleichwertigen Stöcken der Zuckergehalt der Trauben von 21,0 auf 17,5% zurückging, während der Säuregehalt von 14,0 auf 17,5‰ stieg. (Staz. sperim. agrar. ital. 45. 940—44. [Nov. 1912.] Casalmoferrato.) GRIMME.

L. van Itallie und J. J. van Eck, *Das Vorkommen von Metallen in der Leber*. 24 menschliche Lebern wurden auf ihren Gehalt an As, Cu und Zn untersucht. As wurde nur in Ausnahmefällen spurenweise aufgefunden. Dagegen scheinen Cu und Zn regelmäßig in der menschlichen Leber aufzutreten; der Gehalt der untersuchten Lebern an Cu betrug 0,003—0,03 g pro kg Leber, der Gehalt an Zn 0,018 bis 0,087 g pro kg Leber. (Pharmaceutisch Weekblad 49. 1157—63. 21/12. 1912; Arch. der Pharm. 251. 50—55. 25/1. 1913. Leiden. Pharm. Lab. der Reichsuniv.) HENLE.

Emil Aberdalden, *Isolierung von Glycyl-l-phenylalanin aus dem Chymus des Dünndarms*. Anhang: Biologische Studien mit Hilfe verschiedener Abbaustufen aus Proteinen und synthetisch dargestellten Polypeptiden. Im Anschluß an eine frühere Arbeit (Ztschr. f. physiol. Ch. 78. 382; C. 1912. II. 531) wurde die Isolierung von Peptiden aus dem Verdauungskanal versucht. Die Mutterlauge der durch Kristallisation abgetrennten Aminosäuren wurde mit 10%ig. Phosphorwolframsäurelsg. gefällt, der Nd. mit Baryt umgesetzt, das Filtrat nach Entfernung der H₂SO₄ ganz zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde mit Methylalkohol aufgenommen, aus dem durch fraktioniertes Eindampfen und Behandlung mit A. ein festes Prod. gewonnen wurde, das Biuretrk. gab. Durch umständliche Reinigung wurden hieraus 2,3 g lange, sehr dünne Nadelchen erhalten, die sich sehr wenig in k. W., leichter in h. lösen und sich gegen 270° zers.; $[\alpha]_D^{20}$ in wss. Lsg. = +36,8°. Durch Hydrolyse mit rauchender HCl wurden Phenylalanin und Glykokollesterchlorhydrat erhalten. Der Rest der Verb. wurde in den salzsauren Methylester übergeführt, in dessen alkoh. Lsg. trockener, gasförmiger Ammoniak eingeleitet wurde. Es wurden in W. swl. feine Nadelchen vom F. 270° erhalten. $[\alpha]_D^{20}$ in Eg.-Lsg. = +98,52°. Nach der Analyse liegt Glycyl-l-phenylalanin-anhydrid vor. Das Glycyl-l-phenylalanin ist das erste Polypeptid, das direkt aus Darminhalt isoliert werden konnte. Vf. hält das Vork. weiterer Polypeptide im Darminhalt für zweifellos.

Im Anhang werden die Angaben von SCHITTENBELM u. WEICHARDT (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 11. 65; C. 1912. II. 735) bestätigt, daß Abbauprod. aus an Monoaminosäuren reichen Proteinen relativ ungiftig sind. Weiter wurden Versuche zur Erzeugung einer *Anaphylaxie durch synthetisch dargestellte Polypeptide* wieder aufgenommen. Während 0,1 g l-Leucyl-oktaglycyl-glycin bei einem Meerschweinchen nur geringfügige Erscheinungen hervorriefen, verursachten 0,1 g l-Leucyl-triglycyl-l-leucyl-oktaglycyl-glycin einen Temperatursturz von 10°, lebhaft

Krämpfe und nach 6 Stdn. Exitus. (Ztschr. f. physiol. Ch. 81. 315—22. 30/10. [13/9.] 1912. Halle a. S. Physiol. Inst. d. Univ.)

FÖRSTER.

C. A. Pekelharing, *Über den Einfluß einiger anorganischen Salze auf die Wirkung der Pankreaslipase*. Um den Einfluß der anorganischen Salze auf die Fettspaltung durch Pankreaslipase genau studieren zu können, wurde eine salzfreie Lsg. der Lipase nach ROSENHEIM bereitet. Aus einer Mischung frischen, feinerhackten Schweinepankreas mit zwei Gewichtsteilen Glycerin, die durch ein feines Tuch koliert war und stark opalisierte, wurde mit der 10-fachen Menge dest. W. nach Zugabe einiger Tropfen verd. Essigsäure ein grauweißer, das Enzym einschließender Nd. erhalten; er wurde durch Dekantieren und Filtrieren von Elektrolyten befreit. 0,1521 g (0,2761 g) der bei 110° getrockneten Substanz gaben beim Verbrennen 0,0004 g (0,0010 g) Asche; sie ist l. in kochender HCl mit leicht gelblicher Farbe und gibt starke Rotfärbung mit Rhodankalium; sie besteht wahrscheinlich zum größten Teile aus Eisenphosphat. Zu den Unterss. wurde eine trübe Lsg. des Nd. aus 30 ccm Pankreasextrakt mit 20 ccm Glycerin, ungefähr der Konz. des Enzyms im ursprünglichen Extrakt entsprechend, verwandt, die kein proteolytisches und amylolytisches Enzym mehr enthält, aber reich an Lipase ist. Diese Lsg. besitzt aber äußerst schwache Wrkg. und wird durch Zusatz des vom Nd. getrennten konz. Waschwassers oder auch der durch Verbrennung erhaltenen in konz. HCl gelösten Asche aktiviert. Die Aktivierung wird vor allem durch den in der Asche vorhandenen Kalk bedingt. In Kontrollverss. wurde dieselbe Wirksamkeit durch Lsgg. von CaCl₂ erreicht. Bei den im Original beschriebenen Lipaseverss. bildete sich stets S., die bei großer Verd. ($\frac{1}{200}$ -n.) ein Aufhören der Lipolyse bewirkte. Die durch Calcium-, Barium-, Magnesium- und Natriumsalze bewirkte Förderung der Fettspaltung ist darin zu suchen, daß sie die Fettsäure als Seife aus der Lsg. entfernen und durch Ausscheidung der S. aus der Zahl der reagierenden Stoffe das Enzym zur weiteren Spaltung des Fettes in Stand setzen. Bei den Verss. mit CaCl₂ wurde dies dadurch bewiesen, daß sich regelmäßig eine beträchtliche Menge von Kalkseife bildete und der Ionengehalt der Fl. beträchtlich anstieg. Die unregelmäßige Förderung ist durch den Einschluß von Fett u. Fettsäure in den zähen, gallertartigen Kalkseifennd. bedingt. Da Magnesiumseife nicht so zähe ist, wird durch Mg-Salze eine stärkere Förderung der Lipolyse hervorgerufen. Die Lipolyse wird auch durch sehr wl. Kalksalze befördert. — KCl, das Seife viel weniger gut fällt als Natriumsalze, besitzt weit schwächere Wrkg. als diese. — Während eine Substanz, die die Lipase im wahren Sinne des Wortes aktiviert, ihren Einfluß sowohl bei der Synthese von Fett aus Fettsäure und Glycerin als auch bei der Spaltung geltend macht, rufen die angeführten anorganischen Salze eine Hemmung der Synthese von Fett durch die Lipase hervor. Dies spricht gleichfalls dafür, daß sie bei der Lipasewrkg. eine ganz andere Rolle spielen, als die Gallensäuren. (Ztschr. f. physiol. Ch. 81. 355—68. 30/10. [20/9.] 1912.)

FÖRSTER.

Nicolaus Ssobolew, *Über die Milchsäurebildung bei der antiseptischen Organautolyse*. Die B. von *d*-Milchsäure bei der antiseptischen Autolyse der Organe ist unabhängig von jeder Mitwirkung von Mikroorganismen. Nach anfänglicher stetiger Zunahme der gebildeten Milchsäure tritt schließlich, nach einigen Wochen, eine Abnahme der S. ein, die auch dann nachweisbar ist, wenn man nach MONDSCHEINS Vorgang (Biochem. Ztschr. 42. 105; C. 1912. II. 1155) auch die vom koagulierten Gewebseiweiß gebundene Milchsäure mitbestimmt. Diese Menge ist übrigens fast konstant und beträgt 0,11—0,15 g Milchsäure auf je 100 g Organbrei. Mit steigen-

der Temp., von 0—40°, wächst die Menge der gebildeten Milchsäure. (Biochem. Ztschr. 47. 367—73. 18/12. [13/11.] 1912. Wien. Physiolog. Inst. der Univ.)

RIESSER.

Luigi Pollini, *Die katalytische Wirkung der Eisensalze bei der Leberautolyse*. Im Anschluß an die Arbeiten von PRETI (Ztschr. f. physiol. Chem. 58. 539; 60. 317; C. 1909. I. 1026; II. 298) über die Beeinflussung der Leberautolyse durch Metallsalze wird die *Wrkg. einiger anorganischer und organischer Eisensalze auf die Autolyse der Leber* untersucht, wobei neben dem lösl. Gesamt-N die einzelnen Fraktionen des Monoamidosäuren-, Albumosen- und Purinbasen-N nach dem von PRETI angewandten Verf. bestimmt werden. *Eisenoxydulsulfat*, sowie *Eisenchlorid* fördern in beliebigen Mengen die Autolyse, indem sowohl der Gesamt-N wie jede der einzelnen Fraktionen vermehrt ist. *Eisencitrat* wirkt in geringer Konzentration hemmend, in mittlerer fördernd, in noch höherer wieder hemmend, mit der Maßgabe, daß der Albumosen-N stetig zunimmt, selbst bei höheren Salzkonzentrationen und abnehmender Menge des Gesamt-N. *Eisenlactat* wirkt nur in kleinsten Mengen begünstigend. Mit wachsender Konzentration sinkt die Menge des Gesamt-N, sowie aller seiner Fraktionen. (Biochem. Ztschr. 47. 396—404. 18/12. [21/11.] 1912. Mailand. Chem. Lab. der Clinica delle malattie professionali dei RR. Istituti clinici di perfezionamento di Milano.)

RIESSER.

E. Fauré-Fremiet, *Die Einwirkung der X-Strahlen auf die Segmentierung des Eies von Ascaris megalcephala*. Die Einw. der X-Strahlen auf die Eier von *Ascaris megalcephala* äußert sich u. a. in einer Verlangsamung der Segmentierung, die der Intensität der Bestrahlung proportional ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 1272—74. [9/12.* 1912.]

BUGGE.

Emil Abderhalden und Paul Hirsch, *Fütterungsversuche mit Gelatine, Ammoniumsalzen, vollständig abgebautem Fleisch und einem aus allen bekannten Aminosäuren bestehenden Gemisch, ausgeführt an jungen Hunden*. Bei Fütterung mit Erepton (vollständig abgebautem Fleisch) wurde bei einem Hund in 20 Tagen, bei einem anderen in 7 Tagen eine Gewichtszunahme um 500 g erzielt. Ein Aminosäuregemisch, das alle Aminosäuren, die unentbehrlich sind, enthält, reicht also aus, um in jeder Beziehung für Eiweiß einzutreten. Bei Verfütterung von Gelatine oder von Gelatine + Ammoniumacetat wurden fast stets negative Stickstoffbilanzen erhalten, während das Körpergewicht erheblich abnahm. Nach Verabreichung von Erepton stieg das Körpergewicht wieder. Bei Verfütterung eines künstl. Aminosäuregemisches, das dieselbe Zus. wie bei einem Vers. hatte (Ztschr. f. physiol. Ch. 77. 22; C. 1912. I. 1728), zeigten die Hunde ein normales Verhalten, während das Körpergewicht nur wenig zunahm. (Ztschr. f. physiol. Ch. 81. 323 bis 328. 30/10. [13/9.] 1912. Halle a. S. Physiol. Inst. d. Univ.)

FÖRSTER.

Emil Abderhalden und Arno Ed. Lampé, *Weiterer Beitrag zur Kenntnis des Schicksals von in den Magendarmkanal eingeführten einzelnen Aminosäuren, Aminosäuregemischen, Peptonen und Proteinen*. Die Unterss. behandeln die Frage, ob die bei der Verdauung sich bildenden Aminosäuren als solche resorbiert und im Blute wiedergefunden werden können. Der Nachweis der Aminosäuren wurde im dialysierten Serum von Blut durch Triketohydrindenhydrat geführt, das mit Verb., die neben einer Carboxylgruppe eine Aminogruppe in α -Stellung haben, violettblaue bis tiefblaue Färbung gibt (ABDERHALDEN, SCHMIDT, Ztschr. f. physiol. Ch. 72. 37; C. 1911. II. 640). Zur Unters. darf hämoglobinhaltiges Serum, das stets Blaufärbung mit dem erwähnten Reagens gibt, nicht verwandt werden. Zur Prüfung wurden 2—3 ccm in einer Diffusionshülle gegen 20 ccm dest. W. bei

Zimmertemp. dialysiert, wobei Serum und W. mit Toluol überschichtet waren; die Dialyse war nach 16—20 Stunden beendet. Vom Dialysat wurden 10 ccm mit 0,2 ccm einer 1%igen Triketohydrindenhydratlsg. versetzt und genau 1 Min. gekocht. Bei positiver Rk. tritt entweder sofort oder nach einigen Minuten Blaufärbung ein. Durch Kontrollverss. wurde festgestellt, daß die Rk. mit dem Dialysat des Blutserums eines hungernden Tieres auch bei längerer Narkose und längerer Blutentnahme negativ blieb.

Positive Rk. wurde stets bei Verabreichung von Glykokoll und Alanin oder Zugabe von beiden beobachtet. Die beobachtete Vermehrung der mit Triketohydrindenhydrat reagierenden Verbb., die nach Fütterung von Aminosäuren stattfand, wurde gleichzeitig benutzt, um die Resorptionsfähigkeit des Dünndarms zu prüfen. Die im Original ausführlich besprochenen Resultate zeigen, daß durch die Untersuchung des Dialysats vom Blutserum in der beschriebenen Weise sich sicher eine Zunahme solcher Verbb. nachweisen läßt, die in α -Stellung zur Carboxylgruppe eine Aminogruppe tragen. Da kolloidale Stoffe im dialysierten Serum nicht vorhanden sind und nach starker Konz. im Dialysat in keinem Fall Biuretreaktion erhalten wurde, sind die mit dem erwähnten Reagens festgestellten Stoffe mit größter Wahrscheinlichkeit als Aminosäuren anzusprechen. Da es sich jedoch bei dieser Prüfung um einen *indirekten Nachweis von Aminosäuren* handelt, müssen in jedem Fall die vermuteten Verbb. als solche isoliert werden. Das Triketohydrindenhydrat gibt auch annähernde Auskunft über die Menge der genannten Verbb. Aus ihren Verss. schließen die Vf., unter Berücksichtigung der eben erwähnten Einschränkung, daß nach Verfütterung von Fleisch an Hunde u. nach Einführung von Erepton und WITTE-Pepton in den Magendarmkanal, resp. in den Dünndarm selbst, im Blute ab und zu in geringen Mengen Aminosäuren anzutreffen sind. Der Übergang von einzeln verabreichten Aminosäuren in das Blut ist einwandfrei festgestellt.

Im Anhang werden die von OTTO FOLIN u. W. DENIS (Journ. of Biol. Chem. 11. 87. 527; C. 1912. I. 1041; II. 761) erhaltenen Resultate besprochen. Mit der von ihnen empfohlenen mikroanalytischen N-Best. vermag in kleinen Blutmengen Nicht-eiweiß-N exakt bestimmt zu werden. Doch ergeben die mit Eiweißabkömmlingen angestellten Verss. keine bestimmten Schlüsse, da die Form des von ihnen festgestellten im Blute vorhandenen Stickstoffs sich nicht durch einfache N-Best. feststellen läßt. Das Triketohydrindenhydrat ist als ausgezeichnetes Reagens zum mikrochemischen Nachweis von Proteinen, Peptonen, Polypeptiden, Aminosäuren usw. zu verwenden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 81. 473—507. 5/11. [18/9.] Halle a. S. Physiol. Inst. d. Univ.)

FÖRSTER.

K. A. Hasselbalch, *Neutralitätsregulation und Reizbarkeit des Atemzentrums in ihren Wirkungen auf die Kohlensäurespannung des Blutes*. Die vom Vf. gearbeitete Methode zur Best. der H-Ionenkonzentration in CO_2 -haltigen Flüssigkeiten (Biochem. Ztschr. 30. 317; C. 1911. I. 683) erlaubt eine eingehendere Prüfung der von WINTERSTEIN (Zentralblatt f. Physiol. 24. 811; PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 138. 167; C. 1911. I. 827) zuerst quantitativ formulierten „Neutralitätstheorie“ der Atmung, unter besonderer Berücksichtigung des Einflusses, den die Reizbarkeit des Atemzentrums auf die Größe der Lungenventilation haben muß. Im wesentlichen handelt es sich um Selbstverss., die zu folgendem Ergebnis führten. Durch Diätänderungen läßt sich die H-Ionenkonzentration des Urins normaler Menschen innerhalb weiter Grenzen variieren. Hierbei bewegt sich die alveolare CO_2 -Spannung in umgekehrter Richtung wie die CH des Harns, während die Reizbarkeit des Atemzentrums ungeändert bleibt. Daraus ergibt sich die Folgerung, daß die CO_2 unter allen Umständen durch ihren Charakter als S. das Atemzentrum erregt,

u. daß es eine der Aufgaben der Lungenventilation ist, eine Norm für die CH des Blutes aufrecht zu erhalten. Die CH des Blutes wechselt mit der experimentell variierten Reizbarkeit des Atemzentrums; eine niedrige alveolare CO_2 -Spannung kann lediglich durch eine erhöhte Reizbarkeit des Atemzentrums bedingt sein. Als allgemeine Schlußfolgerung ist der Satz aufzustellen, daß nicht nur die Neutralitätsregulation sondern daneben die Reizbarkeit des Atemzentrums die chemische Regulation der Atmung beherrschen, so daß die Größe der alveolaren CO_2 -Spannung als Funktion jener beiden Faktoren anzusehen ist. (Biochem. Ztschr. 46. 403—39. 25/11. [8/10.] 1912. Kopenhagen. Lab. des Finseninstituts.) **RIESSER.**

Enrico Reale, *Untersuchungen über den Kohlenstoffwechsel. Labiler und stabiler Kohlenstoff des Harns.* Die Best. des Gesamt-C im Harn nach DESGREZ (Compt. rend. Soc. Biol. 18. XII. 97) und der Vergleich mit der Menge des nach MÖRNER-SJÖQUIST bestimmten Harnstoffs ergibt, daß etwa die Hälfte des Harn-C nicht an Harnstoff, sondern an andere N-haltige und an N-freie Stoffwechselprodd. gebunden ist. Von diesem Kohlenstoff wird durch H_2O_2 bei Ggw. einer Spur MnO_2 in der Wärme ein Teil zu CO_2 oxydiert, unter Bedingungen, die eine Oxydation des Harnstoff-C ausschließen. Vf. nennt diesen durch H_2O_2 oxydierbaren C labilen, den übrigen, nur durch CrO_3 nach DESGREZ verbrennbaren, stabilen Kohlenstoff und weist darauf hin, daß die getrennte Best. dieser beiden Fraktionen für das Studium des normalen u. pathologischen Stoffwechsels von Bedeutung sein könnte. (Biochem. Ztschr. 47. 355—66. 18/12. [22/10.] 1912. Neapel. I. med. Klinik d. Univ.) **RIESSER.**

Ernesto Signorelli, *Über das Verhältnis zwischen dem Aminostickstoff und dem Gesamtstickstoff im Harn unter verschiedenen normalen und pathologischen Bedingungen.* Das Verhältnis der Menge des in 24 Stunden mit dem Harn ausgeschiedenen Aminstickstoffs (bestimmt nach SÖRENSEN-HENRIQUES) zu der Menge des Gesamt-N beträgt bei Hunden im Hungerzustand 1,09—1,30. Es erleidet keine wesentlichen Veränderungen, wenn die Tiere reinen O atmen, wobei die Oxydationsvorgänge und damit die N-Ausscheidung ansteigen. Das Verhältnis bleibt ebenfalls konstant zwischen 1 und 2, gleichviel ob die Tiere mit tierischen oder pflanzlichen Proteinen der verschiedensten Herkunft gefüttert werden, u. es ändert sich ebensowenig nach parenteraler Zufuhr der Hydrolysate dieser Proteine. Wird die N-Ausscheidung durch experimentelle Eingriffe, speziell solche, die zu Fieber führen, erhöht (Injektionen von Toxinen, Benzoesäure und bei Phosphorvergiftung), so ändert sich auch dann das Verhältnis von Amin-N zu Gesamt-N nicht, abgesehen von einigen Tagen während der P-Vergiftung, wo es bis auf 3,66 anstieg. Die Aminosäureausscheidung nimmt also stets in gleichem Maße zu wie die Ausscheidung des Gesamt-N. Die der Erklärung dieser Erscheinung dienlichen Hypothesen werden vom Vf. erörtert. (Biochem. Ztschr. 47. 482—506. 30/12. [4/10.] 1912. Neapel. Inst. f. allgem. Pathologie der K. Univ.) **RIESSER.**

A. Bickel und Mich. Pawlow, *Untersuchungen zur pharmakologischen Wirkung des p-Oxyphenyläthylamins.* Die intravenöse Injektion von 1—2 ccm einer 0,5%ig. Lsg. von p-Oxyphenyläthylamin führt bei Kaninchen und Hunden zu folgenden Wrkgg.: Nach vorübergehender leichter Senkung schneller Anstieg des arteriellen Blutdrucks, nach 2—3 Min. Absinken zum normalen Druck. Gleichzeitig mit der Drucksteigerung Vergrößerung der Pulsamplitude u. Bradycardie. Die Erscheinung beruht auf einer Verengung der Capillaren und einer direkt nachweisbaren Blutverarmung des Venensystems. Eine Anzahl von Druck- und Volumkurven illustriert die Ergebnisse und zeigt insbesondere die Analogien mit der Wrkg. von Secalepräparaten. Gangräneszierende Wrkgg. kommen dem p-Oxyphenyläthylamin, selbst

bei größeren Dosen, nicht zu. (Biochem. Ztschr. 47. 345—54. 18/12. [23/10.] 1912. Berlin. Experimentell-biolog. Abteil. des Kgl. Patholog. Inst. d. Univ.) RIESSER.

J. Moldovan, *Untersuchungen über die Wirkungsweise des Chinins*. Angeregt durch die Unterss. von GIEMSA und v. PROWAZEK (Arch. f. Schiffs- und Tropenhygiene, Beihefte 1908) wurde die Wrkg. des *Chinins* auf Colpidien und Trypanosomen studiert. Die mikroskopisch sichtbare Wrkg. besteht in einer Zustandsänderung des Protoplasmas, die durch B. lipoider Tröpfchen, Entmischung, Vakuolenbildung und Aufblähung charakterisiert ist. Es folgen Sistierung der Beweglichkeit, Kernschädigung und schließlich Zelltod. Im Prinzip die gleichen Erscheinungen wurden an den Blattzellen von *Elodea canadensis* beobachtet.

Die Kombination von *Chinin* mit *Saponin* oder mit *Methylenblau* hängt in ihrem Gesamteffekt sowohl von der Art der Komponenten des Gemisches als von ihrer Konzentration ab; je nachdem tritt Summierung oder gegenseitige Hemmung der Wrkkg. auf. In sehr geringen Konzentrationen wirken jene Gifte aktivierend auf die Lebenstätigkeit der Zellen. — Die oxydationshemmende Wirkung des Chinins geht aus folgenden Verss. hervor. Die B. von Indophenolblau aus α -Naphthol und Dimethylparaphenyldiamin durch Colpidien oder durch Blattzellen wird durch größere Chinindosen gehemmt. Auch die nach intravenöser Zufuhr des Diamingemisches auftretende intravitale Indophenolbildung in den Geweben von Meerschweinchen wird durch Chinininjektion aufgehoben, besonders intensiv im Gehirn. Auf die oxydative intravitale B. des blauen Farbstoffs aus Alizarinblau S im Blute von Kaninchen wirkt Chinin in gleicher Weise hemmend. Als wesentliche Wrkkg. des Chinins auf tierische Zellen ergeben sich somit: Zustandsänderungen der Zellipoide und Behinderung der Oxydationsprozesse. (Biochem. Ztschr. 47. 421—46. 30/12. [18/11.] 1912. Hamburg. Inst. für Schiffs- u. Tropenkrankheiten u. Wien. Bakteriolog. Lab. des K. u. K. Militärsanitätskomitees.) RIESSER.

Gärungschemie und Bakteriologie.

J. Buromsky, *Die Salze Zn, Mg und Ca, K und Na und ihr Einfluß auf die Entwicklung von Aspergillus niger*. Die Zinksalze ($ZnSO_4$) in den Grenzen von 0,001 bis 0,1% wirken quantitativ fast ganz gleich auf die Entw. des Pilzes und seine Lebensfunktionen ein; über 0,1% Zn wirkt giftig auf den Aspergillus. Zn gehört nicht zu den unumgänglich notwendigen Elementen, ohne die sich der Pilz nicht entwickeln kann, jedoch zu denjenigen Reizstoffen, welche schon bei geringeren Konzentrationen, wie 0,001% $ZnSO_4$, die Entw. des Pilzes beeinflussen. Zn verzögert die Fruchtbildung, mehr bei Ggw. von NH_4NO_3 , als bei $(NH_4)_2SO_4$. Der Atmungskoeffizient wird bei Ggw. von $(NH_4)_2SO_4$ durch Zn von 1,8 bis auf 2,4 erhöht, derjenige bei Ggw. von NH_4NO_3 fällt von 2,6 auf 2,1. Zn verhilft dem Pilz dazu, seine Nährstoffe ökonomisch zu verwerten.

Ca an und für sich besitzt keine Bedeutung als Nährstoff, es beeinflußt nicht im mindesten die Entw. des Pilzes. Ca und Mg zusammen verhalten sich günstig. $MgSO_4$ -Zusatz zum Substrat vergrößert die Pilzmasse; Mg ist nicht nur nötig als Nährelement, sondern dient auch noch dazu, den Zuckerverbrauch zu verringern. 0,5% $MgSO_4$ muß als obere Grenze für die günstige Wrkg. angesehen werden. — Die Ggw. von K (als K_2SO_4) ermöglicht es dem Pilz, die Nährstoffe, zu denen auch die Kohlenhydrate gehören, sparsamer auszunutzen (Analogie mit Zn). K gehört, wie Mg, zu den unersetzbaren u. notwendigen Nährelementen des Pilzes u. dient zudem als Reizmittel. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 36. 54—66. 14/12. 1912. Moskau. Lab. für Pflanzenphysiologie und Bakter. des landw. Inst.) PROSKAUER.

C. Neuberg und J. Kerb, Über zuckerfreie Hefegärungen. IX. Vergärung von Ketosäuren durch Weinhefen. (Vgl. Biochem. Ztschr. 36. 68. 76; C. 1911. II. 1607.) Ebenso wie die früher benutzten Brauerei- u. Brennereihefen vermögen auch rein-gezüchtete Weinhefen die Brenztraubensäure unter B. von CO_2 und Acetaldehyd zu vergären. Die Menge des gebildeten Acetaldehyds betrug in zwei quantitativen Verss. je 25% u. 40% der Theorie. Auch Oxallessigsäure, $\text{COOH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$, wird durch Weinhefen glatt vergoren. (Biochem. Ztschr. 47. 405—12. Berlin. Chem. Abteil. des Tierphysiolog. Inst. d. Kgl. Landwirtsch. Hochsch.) **RIESSER.**

C. Neuberg und J. Kerb, Über zuckerfreie Hefegärungen. X. Die Gärung der α -Ketobuttersäure. (Vgl. das vorstehende Ref.) Die α -Ketobuttersäure, $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{COOH}$, wird durch die verschiedensten Hefen u. Hefenpräparate energisch vergoren; auch frische Hefe bei Gegenwart von Toluol ist wirksam, während Glucose unter diesen Bedingungen nicht vergoren wird. Die B. von CO_2 aus einer 1%-ig. Lsg. von α -Ketobuttersäure durch lebende Hefen erfolgt ebenso schnell wie in Vergleichsverss. mit 1%-ig. Dextroselsg. Neben der CO_2 wurde Propionaldehyd als p-Nitrophenylhydrazon identifiziert. Die Ausbeute ist gering, so daß die B. weiterer Abbauprod. anzunehmen ist. Auch α -Ketoglutarensäure, $\text{COOH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{COOH}$ hat sich als vergärbar erwiesen. — Bemerkenswert ist die Angabe, daß α -Ketobuttersäure mit konz. AgNO_3 -Lsg. Silberketobutyrat bildet, sich also als sehr starke S. erweist. Das Ag-Salz krystallisiert in prismatischen nicht sehr lichtempfindlichen Nadeln. (Biochem. Ztschr. 47. 413—20. 18/12. 1912. Berlin. Chem. Abteil. des Tierphysiolog. Inst. der Kgl. Landwirtsch. Hochschule.) **RIESSER.**

A. C. Thaysen, Studien über funktionelle Anpassungen bei Bakterien. Vf. hat die bei der Anpassung von Bakterien an neue Lebensbedingungen eintretenden Vorgänge studiert u. dabei die Annahme BURRIS (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 28. 322; C. 1910. II. 1831), daß diese Anpassung nicht sprunghaft, sondern allmählich unter Ausbildung von Zwischenformen vor sich geht, bestätigen können. Bei seinen Verss. hat sich Vf. auf das Studium solcher Bakterien beschränkt, die sich entweder an Saccharose oder Lactose anpassen lassen. Die meisten der isolierten Bakterienstämme wurden von Grasproben isoliert; etwa 50 untersuchte Grasproben lieferten 7 Stämme mit funktionellem Anpassungsvermögen an Saccharose oder Lactose. Diese beiden Zuckerarten wurden gewählt, weil hierfür 2 genau untersuchte Formen — *Bact. imperfectum* u. *Bact. coli mutabile* — als Vergleichsproben zur Verfügung standen. Die Ergebnisse der Unterss., auf die im einzelnen hier nicht näher eingegangen werden kann, sind kurz zusammengefaßt, daß die Bakterien, die sich an die Zerlegung von Saccharose und Lactose anpassen lassen, ihren natürlichen Standort in Gras haben u. den paratyphusähnlichen Organismen sehr nahe stehen. Für das Zustandekommen der Anpassung bestehen Minimal- u. Maximaltempp., die für die verschiedenen Stämme wechseln und nicht immer mit den Temperaturgrenzen des Wachstums zusammenfallen. Der Anpassungsvorgang stellt sich als eine mit der Lebenstätigkeit der betreffenden Organismen eng verknüpfte Erscheinung dar. Das Bestehen der „Zwischenformen“ BURRIS (l. c.), die als Träger eines nicht vollständig in Tätigkeit getretenen Enzyms aufzufassen sind, konnte bestätigt werden. Die angepaßten Stämme erzeugen in der Regel unter gleichen Verhältnissen mehr Gas als die nicht angepaßten Mutterstämme; es ist dies als korrelative Änderung einer Eigenschaft als Folge der Anpassung aufzufassen. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 3. 342—81. Bakteriolog. Lab. d. Schweiz. Gesundheitsamtes.) **RÜHLE.**

A. Trillat und M. Fouassier, Einwirkung von unendlich kleinen Mengen verschiedener fixer oder flüchtiger alkalischer Substanzen auf die Lebensfähigkeit der

Mikroben. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 1443; C. 1912. II. 275.) Der günstige Einfluß der bei der Zers. organischer Materie entstehenden Gase auf die Lebensfähigkeit der in der Luft oder im W. befindlichen Mikroben könnte lediglich auf die durch diese Gase bewirkte alkal. Rk. des Milieus zurückzuführen oder die Folge der Zuführung gasförmiger Nährstoffe sein. Auch fragte es sich, ob der günstige Einfluß der Gase nicht von ihrer chemischen Natur abhängig sei. Diesbezügliche Verss. haben ergeben, daß die durch Zers. von organischer Materie entstehenden flüchtigen Basen auf die sich in notleidendem Zustande befindlichen, d. i. in Luft oder W. suspendierten Mikroben verschieden wirken, indem sie nicht nur das Milieu neutralisieren oder alkalinisieren, sondern vor allem für die Mikroben eine gasförmige Nahrung bilden. Diese Nahrung ermöglicht den Mikroben, ihr Dasein zu verlängern. — Eine ganz geringe Alkalinität des Milieus begünstigt die Entw. der Mikroben. Hierbei übertrifft das NH_3 , die fixen Alkalien, andererseits bleibt die günstige Wrkg. des NH_3 hinter derjenigen der aliphatischen und noch mehr hinter derjenigen der aromatischen Amine zurück. Dieselben Substanzen, welche in unendlich kleinen Mengen die Lebensfähigkeit der Mikroben begünstigen, sind in Mengen von 1:1000 bis 1:15000 Antiseptica. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 1184—86. [2/12.* 1912.] DÜSTERBEHN.

B. Sauton, *Vergleichsweiser Einfluß des Kaliums, Rubidiums und Caesiums auf die Entwicklung und Sporenbildung des Aspergillus niger.* (Vgl. S. 44.) Wird in der RAULINSchen Nährlsg. das K durch Rb ersetzt, so tritt eine Verminderung des Myceliumgewichtes um 50% ein. Cs ist kein Nährmittel für den Aspergillus niger. Das K spielt bei der Sporenbildung eine Rolle, doch gelang es nicht, dieses bei Abwesenheit von Zn mit der wünschenswerten experimentellen Schärfe nachzuweisen. Sporenbildung tritt nicht ein, wenn das K durch Rb oder Cs ersetzt wird. — Durch spektroskopische Unterss. hat Vf. festgestellt, daß der Aspergillus niger das K vor dem Rb und Cs fixiert. Infolgedessen gelingt es, daß Rb und Cs von den stets vorhandenen Beimengungen von K dadurch zu befreien, daß man den Aspergillus niger in einer 1% RbCl, bzw. CsCl enthaltenden Nährlsg. kultiviert und aus der Fl. darauf das Rb, bzw. Cs wieder abscheidet. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 1181—83. [2/12.* 1912.] DÜSTERBEHN.

H. Agulhon und R. Sazerac, *Aktivierung gewisser mikrobischer Oxydationsverfahren durch Uransalze.* (Vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] 11. 868; C. 1912. II. 1683.) Uranacetat und -nitrat vermögen in Mengen von 1:100 000 bis 1:500 die Oxydationswirkungen des Mycoderma aceti und Sorbosebakteriums zu beschleunigen. Allein für sich rufen die Uransalze unter den gleichen Versuchsbedingungen keine Spur von Oxydation des in der Kulturflüssigkeit enthaltenen A., bzw. Glycerins hervor. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 1186—88. [2/12.* 1912.] DÜSTERBEHN.

Fritz Bachmann, *Beitrag zur Kenntnis obligat anaerober Bakterien.* Vf. stellte die Dauer der Lufteinw. fest, nach welcher vegetative Zustände u. Sporen obligat Anaerober getötet werden. Die vegetativen Zustände der untersuchten Arten (Bac. Amylobakter, botulinus, Paraplectrum foetidum) erwiesen sich gegen die Einw. von O äußerst empfindlich; bei Verteilung in Agar genügten 10—60 Min. Luftzutritt und 1—2 Stdn. allmählich abnehmenden O-Druckes, um die Organismen größtenteils zu vernichten. Die Tötungszeit hängt von der Art der Versuchsanordnung ab. Unterschiede in der O-Resistenz je nach dem Entwicklungsstadium wurden nur bei Paraplectrum sicher festgestellt. Junge Sporenstadien sind sehr empfindlich. Die Giftwrkg. des O auf die Anaeroben ist von der Dichte des Bakterienmaterials ab-

hängig. Ob die Stoffwechselfrodd. der Anaeroben lediglich als O-Absorbenten schützend wirken, diese Frage ist nicht entschieden worden. Der außerordentlich schnelle Verlust der Vermehrungstätigkeit macht es wahrscheinlich, daß der O unmittlbar in den Stoffwechsel eingreift. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 36. 1—41. 14/12. [3/6.] 1912. Leipzig. Botan. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Pilod, *Über die Desinfektionskraft der Seife*. Die Ansichten über die Desinfektionskraft der Seife sind noch geteilt. Eigene Verss. des Vfs. mit harter Natronseife, sogen. Marseillerseife, wie sie in den Operationssälen am gebräuchlichsten ist, ergaben, daß die Natronseifen ursprünglich steril sind, sowohl infolge ihrer chemischen Zus. wie ihrer Herstellungsweise. Während diese sterile Beschaffenheit sich im Innern der Stücke leicht hält, ist ihre Oberfläche immer gelegentlicher Beschmutzung ausgesetzt. Wenn sie trotzdem aseptisch bleibt, so rührt das davon her, daß die Seife die Entw. der Keime hemmt, die auf ihr rasch absterben, ausgenommen jedoch die Sporen, die sich auf der Seife lange halten können, ohne sich jedoch weiter zu entwickeln. Trotzdem ist es aber unnötig, die Seifen vor der Verwendung durch Erhitzen zu sterilisieren, sondern es genügt, wenn man die Oberfläche reichlich abwäscht, um die dort etwa angesiedelten Sporen mechanisch fortzuspülen. Dies reicht hin, um der Seife ihre natürliche Sterilität wiederzugeben. Zur Desinfektion der Hände des Chirurgen genügt aber in der Praxis die bakterizide Kraft der Natronseife nicht, und der Chirug kann nicht darauf rechnen, daß er durch eine selbst halbe Stunde andauernde Einseifung eine sichere Desinfektion seiner Hände vor der Operation erreicht. Diese Einseifung würde, namentlich, wenn gleichzeitig eine Bürste verwendet wird, nie die Wrkg. haben, daß die Haut infolge Verseifung des Fettes für die bakterizide Wrkg. desinfizierender Mittel zugänglicher gemacht wird. (Seifensieder-Ztg. 39. 1389—90. 25/12. 1912.)

ROTH-Cöthen.

Guichard, *Das Milchproduktionsgebiet für Paris*. Vf. beschreibt an der Hand einer Karte die Pariser Milchlieferung und bringt eine tabellarische Zusammenstellung der Fettgehalte von Sommer- und Wintermilch der einzelnen Bezirke. (Ann. des Falsifications 5. 555—58. Dez. 1912. Paris. Service d'Inspection de la Répression des Fraudes.)

GRIMME.

J. Thöni und A. C. Thaysen, *Micrococcus mucofaciens n. sp., ein Milchschilding*. Vf. haben aus einer fadenziehend gewordenen Milch einen Coccus rein dargestellt, der mit anderen, das Fadenziehendwerden von Milch verursachenden Kokken nicht identifiziert werden konnte; deshalb sehen ihn Vf. als eine neue Art an u. schlagen dafür die Bezeichnung *Micrococcus mucofaciens* vor. Das Temperaturoptimum liegt für diesen Coccus bei etwa 33°; er wächst aber auch bei Temp. von 22 bis 42°; er verflüssigt Gelatine, aber erst nach 25 und mehr Tagen, im Gegensatz zu *Micrococcus Freudenreichii* und *Coccus lactis viscosi*, die von den fadenziehend wirkenden Bakterien allein Gelatine verflüssigen, aber bereits nach 24, bezüglich 72 Stdn. Der neue Coccus wurde hinsichtlich seiner morphologischen u. kulturellen Eigenschaften, sowie seines biologischen und physiologischen Verhaltens näher geprüft; hierzu vgl. Original. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 3. 335—41. Bern. Lab. d. schweiz. Gesundheitsamtes.)

RÜHLE.

E. Treue, *Sulfithaltiger Stärkesirup in Margarine*. In einer mit Capillärsirup versetzten Margarine konnten geringe Mengen SO₂ (0,5 mg in 100 g) nachgewiesen

werden; der verwendete Capillärsirup enthielt SO_2 . Die fragliche Margarine mußte auf Grund des Gesetzes, betr. die Schlachtvieh- u. Fleischbeschau vom 3/6. 1900 (§ 21, Absatz 1) beanstandet werden. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 24. 742—43. 15/12. [5/11.] 1912. Bielefeld. Städt. Unters.-Amt.) RÜHLE.

K. Lendrich, A. Kickton und R. Murdfeld, *Die Ergebnisse der Auslandsweinkontrolle in Hamburg bis zum 31. Dezember 1911*. Angaben über den Umfang der Unters., die Anzahl der eingelieferten, beanstandeten und verdächtigen Proben und die für die Beurteilung maßgebenden Gesichtspunkte. Die größte Zahl der Beanstandungen erfolgte wegen eines übermäßigen Gehaltes an SO_2 ; weitere Beanstandungsgründe waren: übermäßiger Gehalt an H_2SO_4 , Zusatz von Rohrzucker, ungenügende Vergärung (gespriteter, kaum angegoener Most), Zusatz von unreinem Stärkezucker oder Stärkesirup, übermäßige Streckung durch W. oder wss. Zuckerlag., Gehalt an künstlichem Farbstoff. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 24. 721—30. 15/12. [15/11.] 1912. Hamburg. Staatl. Hyg. Inst.) RÜHLE.

P. Carles, *Die Entsäuerung der Weine durch die Kälte*. Die herbe Säure der Weine, welche durch unreife Trauben hervorgerufen wird, geht, wie Vf. darlegt, durch den Einfluß der Kälte verloren, indem größere Mengen von Weinstein ausgeschieden werden. Unterstützt wird diese Wrkg. erheblich durch geeignetes Bewegen des Weines, während er der Wrkg. der Kälte ausgesetzt wird. (Ann. Chim. analyt. appl. 17. 447—50. 15/12. 1912.) DÜSTERBEHN.

J. R. Katz, *Die Ursachen des Altbackenwerdens des Brotes*. (Vgl. Chemisch Weekblad 9. 531; Pharmaceutisch Weekblad 49. 618; C. 1912. II. 740.) Es werden eingehende Verss. beschrieben betreffend die Einw. verschieden hoher Temp. und die Art des Aufbewahrens auf das Altbackenwerden des Brotes, u. betreffend das chemische und physikalische Verhalten des Eiweißes und der Stärke aus frischem und aus altbackenem Brot. Die Verss. haben zu folgenden Schlüssen geführt: 1. Bei genügend hoher Temp. (50—90°) aufbewahrt, bleibt Brot unbegrenzte Zeit hindurch frisch, vorausgesetzt, daß störende bakterielle Prozesse ausgeschlossen werden. — 2. Grund des Altbackenwerdens des Brotes ist die niedrige Temp., bei welcher es aufbewahrt wird. — 3. Bei sehr niedriger Temp. ist die Umsetzungsgeschwindigkeit so gering, daß das Brot dadurch frisch bleibt. — 4. Die Veränderung, auf welcher das Altbackenwerden beruht, spielt sich in den Stärkekörnern ab und führt zu einer Verminderung des Wasserbindevermögens der Stärke. — 5. Infolge der Verminderung ihrer Quellbarkeit werden die Stärkekörner kleiner; das von ihnen abgegebene W. wird von dem Eiweiß des Brotes aufgenommen. — 6. Das Weichwerden der Kruste bei altbacknem Brot beruht auf Wasseraufnahme. (Chemisch Weekblad 9. 1023—58. 28/12.; Pharmaceutisch Weekblad 49. 1183 bis 1219. 28/12. 1912.) HENLE.

A. Troccoli und G. Verona-Rinati, *Über einige Verfälschungen von Pfefferkörnern*. Vf. haben die Beeren von *Rhamnus catharticus*, sowie von *Schinus molle* (sog. amerikanischer oder falscher Pfeffer) als Verfälschung gefunden; ferner sogenannten Maschinenpfeffer, der ein echter Pfeffer von geringem Handelswerte war, umkleidet mit einer Hülle aus durch Beinschwarz braun gefärbtem Talkum, der mit Stärkekleister verklebt war. In einigen anderen Fällen wurde an Stelle des Talkums Marmorpulver und als Klebemittel Dextrin festgestellt. In einer anderen Probe waren die beschwerenden Stoffe Abfall und Kehrlicht von Pfefferlagern. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 24. 737—41. 15/12. [6/11.] 1912. Bari. Chem. Lab. f. Hygiene.) RÜHLE.

E. Monroe Bailey, *Biochemische und bakteriologische Untersuchungen über Bananen*. Die inneren Teile des Fruchtkernes der *Bananen* sind praktisch frei von Bakterien, aber die Teile der inneren Haut der Schale enthalten während des normalen Reifeprozesses spärlich Bakterien. Aus den biochemischen Unterss. des Vfs. folgt, daß Amylase in der unreifen und reifen Frucht in gleichen Mengen enthalten ist. Saccharose ist sowohl in reifen, als auch in unreifen Früchten enthalten, in ersteren jedoch in höherem Maße, Alkaligenwart verlangsamt oder hebt die Wrkg. der Saccharose auf. Durch das Bananengewebe wird eine Hydrolyse der Raffinose hervorgerufen. Die Art des Enzyms, welches diese Hydrolyse hervorruft, ist noch zu ermitteln. Die geringe Änderung, die Maltoselsgg. unter dem Einfluß von Bananenpräparaten erleiden, berechtigt nicht für die Annahme, daß Maltase vorhanden ist. Die Ggw. von Dextrinase oder Lactase ist nicht wahrscheinlich gemacht. Eine Protease des Erepsintyps ist vorhanden. Lipoclastische Wrkgg. werden durch die unreifen, wie auch reifen Früchte hervorgerufen. Peroxydase wird in allen Stadien des Reifens, die untersucht sind, gefunden. In bezug auf Umwandlungen der Kohlenhydrate in den Bananen ist zu bemerken, daß während des Reifens eine Umwandlung der Stärke in l. Kohlenhydrate vor sich geht. In der Hauptsache werden Rohrzucker, Invertzucker und Dextrin gebildet. Maltose ist nicht vorhanden. Galaktane sind weder in der reifen, noch der unreifen Frucht vorhanden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 1706—30. Dezember [11/10.] 1912. New-Haven, Conn. Conn. Agric. Exp. Stat.) STEINHORST.

Percy A. Houseman, *Die Bestandteile von Süßholzwurzel und Süßholzextrakt* I. Mitteilung. Die Methodik des Vfs. zur Unters. von Süßholzextrakt ist kurz folgende: Wasser und Asche werden in gewohnter Weise bestimmt. In kaltem Wasser unlösliche Substanz. 2 g Extrakt werden mit 75 ccm W. in einem Zentrifugenrohre $\frac{1}{2}$ —1 Stde. mit der Maschine geschüttelt und darauf 15 Min. zentrifugiert (1000 Touren). Das Sediment wird ausgewaschen und getrocknet. Gute Extrakte sollen nicht mehr wie 3% in k. W. Unlösliches enthalten. — In heißem Wasser unlösliche Substanz. Ausführung wie vorhin unter Anwendung von h. W. — Stärke und Gummi. 2 g Extrakt werden in 10 ccm h. W. gelöst, das Filtrat wird mit 20 ccm 80 Vol.-%ig. A. unter Umschütteln versetzt, darauf werden unter Schütteln 50 ccm 95%ig. A. zugegeben, 2 Stdn. stehen gelassen u. zentrifugiert. Der Rückstand wird 3—4-mal mit 80%ig. Alkohol auszentrifugiert. Der Rückstand wird in eine tarierte Schale gespült, getrocknet und gewogen. Von dem Gewichte ist die in heißem Wasser unlösliche Substanz abzuziehen. Rest = Stärke + Gummi. — Glycerrhizin. Die klare Lsg. in 80%ig. A. der vorigen Best. wird im Vakuum auf dem Wasserbade abgedampft, der Rückstand mit 30 ccm w. W. in ein Becherglas gespült und nach dem Abkühlen auf 15° das Rohglycerrhizin durch Zusatz von 3 ccm verd. H_2SO_4 (10 ccm konz. H_2SO_4 zu 300 ccm W.) gefällt. Nach 2stdg. Stehen bei 10° stellt man $\frac{1}{2}$ Stde. in Eis und dekantiert die klare Fl. durch ein kleines Filter. Der Rückstand wird viermal mit Eiswasser ausgewaschen, in verd. A. gel., die Lsg. mit 5 Tropfen NH_3 versetzt, zur Trockne verdampft und gewogen. — Zucker. Filtrat und Waschwasser der Glycerrhizinbest. werden mit ca. 3 ccm Bleiessig geklärt, auf 100 ccm aufgefüllt, das Filtrat mit Soda entbleit und filtriert. Im Filtrat bestimmt man den Zucker vor und nach der Inversion durch Titration mit FEHLINGScher Lsg. — Vf. schildert sodann seine Verss. über Modifikationen seiner Methode, betreffs derer auf das Original verwiesen werden muß. Eine Nachprüfung der Methode ERIKSSONS (Arch. der Pharm. 249. 144; C. 1911. I. 1251) ergab zu niedrige Resultate.

Behandlung der Süßholzwurzel mit Lösungsmitteln. 1. Mit Petroläther. Anatolische Wurzel gab 0,32% eines braunen, halbfesten Extraktes von bitterem

Geschmack u. unangenehmem Geruch. Allmählich scheiden sich farblose Krystallnadelchen aus, unl. PAe., Ä. und A., gut krystallisierbar aus w. Bzn. und Chlf. Italienische Wurzel gab 0,95% Extrakt, syrische Wurzel 0,54% von dunkelbrauner Farbe. — 2. Mit Chloroform. Beim Abdampfen des Chloroformextraktes erhält man eine Mischung von farblosen Nadelchen u. einer gelben Fettmasse, die durch Ä. weggelöst werden kann. Nach dem Umkrystallisieren der Krystalle aus Chlf. bekommt man glänzende Nadeln, ll. in Chlf. und Bzn., unl. in PAe., Ä., A. u. W. Ausbeute 0,05%. — 3. Mit Alkohol. Behandeln des Extraktes mit Äther. 100 g der geschälten über H_2SO_4 getrockneten Wurzel werden nach dem Pulver dreimal mit 95%ig. A. kalt ausgezogen. Der Auszug wird im Vakuum auf dem Wasserbade abgedampft und der Rückstand mit Ä. ausgezogen, die äth. Lsg. wird mit W. gewaschen, über $CaCl_2$ getrocknet und der Ä. abdestilliert. Man erhält so eine Trennung des Extraktes in Harze etc. (l. in A. und Ä.) und Bitterstoffe, Zucker etc. (l. in A., unl. in Ä.). Glycerrhizin konnte im Auszug mit 95%ig. A. nicht nachgewiesen werden. — 4. Mit 50%ig. Alkohol. Die mit 95%ig. A. extrahierte Wurzel wird mit A. von 50 Vol.-% maceriert, wodurch das Glycerrhizin leicht und quantitativ gel. wird, die Lsg. wird im Vakuum auf dem Wasserbade abgedampft. Der Rückstand ist vollständig l. in W. — Nachstehende Tabelle gibt die durch Extraktion mit Ä., 95%ig. und 50%ig. A. ermittelten Bestandteile verschiedener Sorten von Süßholzwurzel wieder.

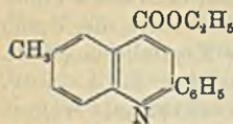
Herkunft der Wurzel	Harz	Bitterstoffe (l. in W.) %	Bitterstoffe (unl. in W.) %	Glycerrhizin %	Zucker %	Anderer in 50%ig. A. l. Substanzen %	Totallös- l. in Alkohol %
Rußland	4,12	3,05	2,29	9,88	6,75	9,52	35,61
Syrien	3,03	3,07	3,08	7,44	6,41	9,16	32,19
Anatolien	2,35	3,62	3,52	13,24	7,43	13,18	43,34
Türkisch-Arabien	1,75	3,92	4,18	8,87	6,92	10,12	35,76
Italien	2,82	3,38	3,78	9,18	5,32	12,08	36,56
Spanien-Alicante	3,27	3,31	2,58	10,06	8,42	12,05	39,69
„ -Cordoba	2,96	3,18	3,20	8,37	5,69	9,74	33,14
„ -Saragossa	2,07	3,05	2,93	7,41	4,66	16,09	36,21
„ -Sevilla	2,00	3,31	3,47	7,16	8,47	10,30	34,71
„ -Toledo	2,26	3,38	2,93	5,89	5,36	13,03	32,85

Vergleichende Harzbest. in geschältem Süßholz und in der Rinde ergaben, daß der Hauptharzgehalt sich in der Rinde befindet. Eine große Versuchsreihe beschäftigt sich mit dem Beweis, daß durch Extraktion mit W. (normale Extraktbest.) ein großer Teil des Glycerrhizins zers. wird. Die Verluste betragen 24,7—51,3% berechnet auf Glycerrhizinausbeute durch Extraktion mit 50%ig. A. (Amer. Journ. Pharm. 84. 531—46. Dezember [Oktober] 1912. Camden, New Jersey. Lab. von MAC ANDREWS und FORBES Co.) GRIMME.

Pharmazeutische Chemie.

W. Lenz, Dr. med. Franks Nervennahrung. Die an einer 1,32 g schweren Pastille ausgeführte Unters. ergab, daß das genannte Präparat im wesentlichen aus einer Mischung von Eigelbstoffen mit Zucker besteht. (Apoth.-Ztg. 27. 1007. 21/12. 1912. Berlin. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Gustav Moßler, *Über neuere synthetische Arzneimittel*. Vortrag, gehalten in der vom Allg. österr. Apothekerverein gemeinsam mit der Österr. Pharm. Gesellschaft veranstalteten Vereinsversammlung am 23/11. 1912. Von den in diesem Vortrag besprochenen Arzneimitteln sind folgende im C. noch nicht erwähnt. *Novatophan* ist der Äthylester der Methylphenylchinolincarbonsäure (nebenst.), gelbliches, in W. unl., in den organischen Lösungsmitteln l., krystallinisches Pulver, F. 75—76°. — *Chavosot* ist das p-Allylphenol, $\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$, aromatisch riechende Fl., E. 15,8°, Kp. 229°, dient in der Zahnheilkunde als bakterientötendes Mittel. (Ztschr. Allg. Österr. Apoth.-Ver. 50. 599—602. 7/12. 611—12. 14/12. 627—31. 21/12. 647—48. 28/12. 1912; Pharm. Post 45. 1045—47. 7/12. 1057—59. 11/12. 1912.) DÜSTERBEHN.



C. M. Mundici, *Über die Zusammensetzung einiger pharmazeutischer Ersatzpräparate*. Die nach genau angegebenem Verf. ausgeführte Analyse von pharmazeutischen Ersatzpräparaten ergab folgendes: *Salophenersatz*. Eine Probe bestand aus viel Acetanilid und wenig Salophen, eine andere aus Salophen und Benzophtol. — *Citrophenersatz* bestand aus Phenacetin + Spuren Citrophen. — *Pyramidonersatz*. Eine Mischung aus 69% Pyramidon und 31% Zucker. — *Veronalersatz*. Eine Probe war eine Mischung aus 50% Veronal, 30% Sulfonal, der Rest bestand aus Trional und Pyramidon, eine zweite enthielt 64% Veronal und 36% Phenacetin, eine dritte bestand aus 12% Veronal, 43% Sulfonal und 45% Acetanilid. (Boll. Chim. Farm. 51. 707—14. Oktober 1912. Mailand. Lab. chim. compartimentale delle Gabelle.) GRIMME.

E. Quereigh und Giulia Wautrain Cavagnari, *Über die Natur von einigen unverträglichen pharmazeutischen Mischungen*. Die Vf. berichten über die Thermoanalyse folgender Systeme: 1. β -Naphthol-Antipyrin. Eutektische Temp. 17,5°, eutektische Konzentration 61,5 Gew.-% oder 55 Mol.-% Antipyrin. — 2. β -Naphthol-Salol. Eutektische Temp. 34,5°, eutektische Konzentration ca. 10 Gew.-% oder 15 Mol.-% β -Naphthol. Unterhalb 31,5° und über 82% β -Naphthol tritt keine Verflüssigung mehr ein, sondern B. von Mischkrystallen. — 3. Thymol-Acetanilid. Bei Temp. über 18,5° entsteht in allen Konzentrationen eine teigige oder fl. M. Eutektikum bei 67,30 Gew.-% Thymolkonzentration. — 4. Thymol-Phenacetin. Oberhalb 30° bestehen nur teigige oder fl. Mischungen. Eutektische Konzentration 23,5 Gew.-%, resp. 25 Mol.-% Phenacetin. — 5. Thymol-Sulfonal. Krystallinische Mischungen nur unter 29° beständig, oberhalb tritt Verflüssigung ein. Eutektische Konzentration 72 Gew.-%, resp. 80 Mol.-% Thymol. — 6. Salol-Sulfonal. Eutektische Temp. 34°, eutektische Konzentration 7,5 Gew.-% Sulfonal. — 7. Salol-Antipyrin. Eutektische Temp. 31,5°, eutektische Konzentration 83,5 Mol.-%, resp. 89 Gew.-% Salol. — 8. Salol-Phenacetin. Unterhalb 37,5° sind die Mischungen in allen Verhältnissen krystallinisch. Eutektische Konzentration 96 Gew.-% Salol. — 9. Acetanilid-Menthol. Eutektische Temp. 29,5°, eutektische Konzentration ca. 90 Gew.-% Menthol. Während die Unverträglichkeit vorstehender Systeme rein physikalisch ist, beruht sie bei dem System Resorcin-Antipyrin teilweise auf chemischen Umsetzungen. Es entsteht die äquimolekulare Verb. $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$, F. 104°. Letztere gibt mit Antipyrin unterhalb 62° Verflüssigung, mit Resorcin unterhalb 55,5°. Die Thermoanalyse gibt über die Ursache der Verflüssigung durchaus keinen Anhalt. (Boll. Chim. Farm. 51. 705—6. Oktober [23/10.] 1912. Neapel. Chem.-pharm. Inst. d. Univ.) GRIMME.

Maurice François, *Laboratoriumsnotizen*. — *Über die Schlußfolgerungen, welche man aus der Analyse eines Wismutsubnitrats ziehen kann*. Vf. kritisiert die Angabe

des Kodex, wonach das officinelle Salz, $\text{NO}_3\text{Bi}(\text{OH})_3$, 5,9% W., 76,3% Bi_2O_3 und 20,7% HNO_3 enthalte, zusammen als 102,9%. Richtiger sei es, den Berechnungen das Anhydrid N_2O_5 zugrunde zu legen u. in Anbetracht des wechselnden Wassergehaltes der Handelsprodd. das Verhältnis von Bi_2O_3 : N_2O_5 zu ermitteln, welches 4,296 beträgt. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 6. 536—42. 16/12.; Ann. des Falsifications 5. 569—73. Dez. 1912.)

DÜSTERBEHN.

Debourdeaux, *Über das Opiumextrakt und seine Herstellung*. Vf. weist darauf hin, daß ANDRÉ u. LEULIER (Journ. Pharm. et Chim. [7] 3. 162; C. 1911. I. 1151) bei ihren Best. des Morphingehaltes im Opiumpulver das Gesamtmorphin, d. h. das in W. unl. und das in W. l., ermittelten. Eine Best. des in W. l. Morphins allein würde zu einer Übereinstimmung zwischen dem Morphingehalt des Opiums u. des aus diesem hergestellten Extraktes geführt haben. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 6. 542—44. 16/12. 1912.)

DÜSTERBEHN.

Debourdeaux, *Über die Sydenhamsche Opiumtinktur. Ihre Herstellung und Aufbewahrung*. Untersucht wurden Tinkturen, die teils durch Maceration, teils durch Perkolation bereitet worden waren. Es ergab sich, daß die SYDENHAMSche Opiumtinktur nicht beständig ist. Die Tinkturen scheiden bei der Aufbewahrung einen Nd. ab und erfahren gleichzeitig eine Abnahme ihres Morphingehaltes, Erscheinungen, die offenbar durch den Einfluß der Luft und durch Temperaturschwankungen begünstigt werden. Gleich nach der Herst. der Tinktur besteht ohne Zweifel eine wechselseitige Beziehung zwischen dem Morphingehalt der Tinktur und dem Gehalt des verwendeten Opiums an l. Morphin. Der Morphingehalt der durch Perkolation gewonnenen Tinktur liegt zwischen dem Gehalt des Opiums an l. und demjenigen an unl. Morphin. — Eine Reihe von Fragen bedarf noch der Aufklärung. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 6. 544—51. 16/12. 1912.)

DÜSTERBEHN.

T. Dahlin, *Über Secale cornutum*. Vf. hat in 10 verschiedenen Mutterkornproben den Cornutingehalt nach KELLER-FROMME, sowie den Ölgehalt und die SZ. des Öles bestimmt. Gefunden wurden 0,05—0,171% Cornutin, 18,05—23,16% Öl u. eine SZ. von 3,03—6,29. (Apoth.-Ztg. 27. 1006—7. 21/12. 1912. Berlin. Pharm. Inst. d. Univ.)

DÜSTERBEHN.

Mineralogische und geologische Chemie.

H. C. Holtz, *Über einige bei der Analyse der Platinmineralien des Urals beobachtete Anomalien*. Bei der Analyse von Platinmineralien des Urals hat Vf. einige Anomalien beobachtet, die auf die Ggw. eines noch unbekanntes Metalls schließen ließen. Die angewandte analytische Methode ist eine Modifikation des Verf. von STAS u. DEVILLE. Das Mineral wird mit Königswasser behandelt, wobei ein Rückstand von Osmium-Iridium und Sand zurückbleibt. Die abfiltrierte Lsg. wird zur Trockne gedampft, der Rückstand mit HCl aufgenommen und auf 130° erhitzt, um das IrCl_4 zu IrCl_3 zu reduzieren. Man löst in W. und fällt das Pt nach den Angaben des Vfs. (Diss. Genf 1911) durch überschüssiges NH_4Cl aus. Die Mutterlauge des $(\text{NH}_4\text{Cl})_2\text{PtCl}_6$ -Nd. wird mit HCl stark angesäuert und durch reines Zn reduziert. Mit Ausnahme des Fe werden alle Metalle, einschließlich des Cu, in Form von sog. „Schwarz“, welches vermutlich aus einem Gemisch von Suboxyd und Metall besteht, gefällt. Das vorher gewogene Schwarz wird mit verd. HNO_3 (1 + 1) behandelt, um das Pd u. Cu abzutrennen. Bei der weiteren Verarbeitung dieser salpetersauren Lsg. stellte Vf. die fraglichen Anomalien fest.

Die beobachteten Anomalien waren folgende. 1. Die in der obigen salpetersauren Lsg. enthaltene Menge Substanz bestand bei weitem nicht nur aus Pd und Cu. — 2. Nach der Verflüchtigung des Hg und der Auflsg. des CuO in HCl blieb ein in letzterer S. unl., schwarzer Rückstand zurück. — 3. Nach der Abscheidung des Cu als CuCNS resultierte eine gelbe Mutterlauge, die bei der Reduktion durch Zn einen schwarzen Schaum lieferte. — Das neue Metall, welches vielleicht mit dem Canadium von FRENCH und dem Amarillium von COURTIS identisch ist, ließ sich bis jetzt wie folgt charakterisieren. — a) Das Oxyd ist in allen SS., wie HCl, HNO₃, H₂SO₄ und Königswasser unl. — b) Das Oxyd löst sich in NaOH mit gelber Farbe; diese Lsg. bleibt nach dem Ansäuern mit HCl hellgelb. Die so erhaltene salzsaure Lsg. gibt mit KJ weder eine Fällung, noch eine Färbung, durch SnCl₂ wird sie entfärbt. — c) Das Oxyd wird beim Schmelzen mit Soda und Salpeter auf dem Pt-Blech nicht angegriffen; die M. ist nach dem Schmelzen farblos. — d) Das gelbe Filtrat der CuCNS-Fällung gibt bei der Reduktion durch Zn einen schwarzen Schaum. Derselbe gerät, wenn er nach dem Trocknen im H-Strom auf hohe Temp. erhitzt wird, ins Glühen und erleidet dabei einen geringen Gewichtsverlust, so daß eine Reduktion stattgefunden haben dürfte. — e) Das bei dieser Reduktion erhaltene Metall löst sich in schm. KHSO₄ mit rotbrauner Farbe. Die in W. gel. M. scheidet aber zum Unterschied gegen Rh kein weißes, basisches Sulfat ab. — f) Das Metall ist l. in HNO₃ u. HCl; seine salzsaure Lsg. wird durch NH₄Cl nicht gefällt. (Ann. Chim. et Phys. [8] 27. 559—66. Dezember 1912.)

DÜSTERBEHN.

M. Berek, *Die Dispersion der Polarisationsrichtungen auf (111) im Gips*. Von allgemeinem Interesse ist, daß Unstimmigkeiten in den ermittelten Winkelwerten (V und φ) in einem methodischen Beobachtungsfehler ihre Erklärung fanden. Für gewisse Beobachtungen war der Öffnungswinkel der abbildenden Strahlen zu groß und ließ sich nicht hinreichend klein machen. Da nun bei den gebräuchlichen petrographischen Mikroskopen mit viel größerem Öffnungswinkel als hier gearbeitet wird, ist bei Angaben von Genauigkeitsgrenzen für gemessene Auslöschungswinkel und daraus gefolgerten Schlüssen Vorsicht geboten. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1912. 739—45. 15/12. 1912. Berlin.)

ETZOLD.

J. Beckenkamp, *Neue Beobachtungen über die optischen Anomalien der Alaune*. Neuere Unterss. führen zu folgender Abänderung früher (Ztschr. f. Krystallogr. 44. 363; 48. 435) geäußelter Ansichten. Der optische Charakter gemischter oktaedrischer Alaune wird durch 2 Fasersysteme bestimmt, von denen dasjenige 1. Ordnung parallel zur Oktaederkante g geht, aus einem zuerst ausgeschiedenen „Gerüst“ besteht und zur Anwachsypyramide der benachbarten Oktaederfläche gehört. Die Fasern 2. Ordnung gehen parallel zur Höhenlinie l der Oktaederfläche, werden von der später ausgeschiedenen „Füllmasse“ gebildet u. gehören zur Anwachsypyramide der dem untersuchten Schliß parallel gehenden Oktaederfläche. Überwiegt die Druck- oder Zugrichtung der ersten Fasern, dann erscheint der Krystall optisch positiv oder negativ, je nachdem das Molekularvolumen derjenigen Mischungskomponente, aus der die Fasern 2. Ordnung im wesentlichen bestehen, größer oder kleiner ist, als das der Fasern 1. Ordnung. Überwiegt der Einfluß der Fasern 2. Ordnung, so ist der optische Charakter des Krystalls jedesmal umgekehrt wie im vorigen Falle. (Ztschr. f. Krystallogr. 51. 492—501. 17/12. 1912. Würzburg.)

ETZOLD.

V. Rosický, *Preslit ein neues Mineral von Tsumeb in Deutsch-Südwestafrika*. Das smaragdgrüne Mineral bildet augenscheinlich rhombische Täfelchen, welche schlecht meßbar sind, 0,977 : 1 : 0,879. Härte 3,5, D. 6,09. Pleochroismus blaugrün-gelblichgrün. Nach einer Partialanalyse liegt ein basisches Bleikupferphosphat vor,

in dem $Pb : Cu : P = 29 : 15 : 14$ ist. In einem Nachtrag wird mitgeteilt, daß BUSZ (Festschrift d. med.-naturw. Ges. zur 84. Vers. deutscher Naturforscher u. Ärzte in Münster 1912) dasselbe Mineral als monoklin bezeichnet und *Tsumebit* genannt hat. (Ztschr. f. Krystallogr. 51. 521—26. 17/12. 1912. Prag.) ETZOLD.

K. Kähler, *Die Schwankungen des elektrischen Leitvermögens der Atmosphäre und des vertikalen Leitungsstromes in Potsdam*. Das Hauptergebnis ist außer der Feststellung der absol. Werte der gesamten Leitfähigkeit und des ganzen Vertikalstromes in Potsdam der starke Einfluß, den die Sonnenstrahlung auf den Gang der luftelektrischen Elemente nahe dem Erdboden ausübt. Das zeigt sich einmal in der täglichen Schwankung des Vertikalstromes u. vor allem in dem Verhältnis der positiven zur negativen Leitfähigkeit. Der Überschuß der positiven Träger ist größer im Winter als im Sommer, mittags kleiner als nachts. Auch mit wachsendem Potentialgefälle wird das Verhältnis allmählich größer. Es ändert sich sogar in unmittelbarer Nähe des Bodens. Es ist mittags nahe dem Erdboden kleiner als in der Luft 1 m darüber. (Physikal. Ztschr. 13. 1216—21. 15/12. [Oktober] 1912. Potsdam.) БУК.

I. N. Knapp, *Naturgas mit beiläufiger Bezugnahme auf andere Bitumen*. Abhandlung über das V., die Gewinnung, Industrie und Verwendung von Naturgas in Nordamerika. (Journ. Franklin Inst. 174. 477—98. November und 639—62. Dezember. [9/4.*] 1912.) JUNG.

Analytische Chemie.

W. Fresenius, *Über den gegenwärtigen Stand und die Bedeutung der analytischen Chemie*. Vortrag mit besonderer Betonung dessen, was in der neuesten Zeit aus der Entw. der Gesamtwissenschaft heraus als Impuls auf die spezielle Entw. der analytischen Chemie gewirkt hat, sowie Besprechung der Anwendung der analytischen Chemie im praktischen Leben. (Ztschr. f. angew. Ch. 25. 2513 bis 2518. 6/12. [18/6.—31/5.*] 1912. Freiburg i/B.) BLOCH.

Duyk, *Zur Bestimmung der Nitrite im Wasser*. Vf. führt im Anschluß an die Mitteilungen von G. BLANC (Journ. Pharm. et Chim. [7] 4. 205; C. 1911. II. 1178) aus, daß die TROMMSDORFFSche Methode sehr wohl brauchbar sei, wenn die von WINKLER (Chem.-Ztg. 23. 454; C. 99. II. 142) vorgeschlagene Modifikation angewandt würde. (Ann. Chim. analyt. appl. 17. 445—47. 15/12. 1912.) DÜSTERB.

L. J. Curtman und A. D. St. John, *Die Bestimmung der Empfindlichkeit der Hydroxydreaktionen der gewöhnlichen Metalle*. Blei ist mit Ammoniak noch in Mengen von 0,75 mg Blei in 5 ccm nachweisbar, d. h. bei einer Konzentration von 1:6500. Bei 1:40000 liegt der Grenzwert des Nachweises von Silbernitrat mit NaOH. Quecksilber kann mit NH_4OH noch in Konzentrationen von 1:20000, mit NaOH 1:200000 sichtbar sein. Die Empfindlichkeit des Nachweises von Wismut mit Ammoniak liegt bei 1:10000, die des Kupfers mit NaOH desgleichen bei 1:10000. Cadmium kann noch bei Konzentrationen von 1:40000 mit NaOH ausgefällt werden, für den Nachweis von Eisen liegt der Grenzwert bei 1:80000, für Aluminium bei 1:100000. Chrom gibt für die Fällung mit Ammoniak den Grenzwert bei der Konzentration 1:170000, Zink bei 1:80000. Nickel und Kobalt sind in Konzentrationen von 1:80000 mit NaOH noch nachweisbar, der Nachweis des Mangans mit Ammoniak oder NaOH gelingt noch bei

Konzentrationen von 1:170000. Magnesium ist mit NaOH in Konzentrationen von 1:10000 nachweisbar. (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 1679—84. Dezember. [30/9.*] 1912. New York. College of the City. Lab. of Anal. Chem.) STEINHORST.

F. H. Mc Dougall, *Die Kobaltnitritmethode zur Bestimmung von Kalium*. Vf. hat einige Vorschläge zur Abänderung der *Kobaltnitritmethode* zur Best. von Kalium gemacht. Nach dem Vf. wird zu dem gelben Nd. von $K_2NaCo(NO_2)_6$ zuerst H_2SO_4 gefügt und erst dann $\frac{1}{10}$ -n. $KMnO_4$ zur Oxydation hinzugefügt. Es wird in diesem Falle mehr Permanganat gebraucht, als bei der Arbeit nach dem gebräuchlichen Verf. Wenn die Umwandlung von Kobalt aus dem dreiwertigen in den zweiwertigen Zustand in Rechnung gezogen wird, so werden bei der gewöhnlichen Methode 11 oxydierende Einheiten (0/2) gebraucht. Es ergibt sich, daß 1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Permanganatlsg. 0,0007111 g K oder 0,0008564 g K_2O entspricht. Wird die Oxydation nach dem Verf. in saurer Lsg. ausgeführt, so werden zwölf oxydierende Einheiten gebraucht. Es berechnet sich heraus, daß 1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $KMnO_4$ -Lsg. 0,0006518 g K oder 0,0007850 g K_2O entsprechen. Das Verhältnis der gebrauchten Mengen $\frac{1}{10}$ -n. Permanganat verhält sich wie 12:11. Einige der Abhandlung beigegebene Analysenergebnisse beweisen die Genauigkeit der Abänderung des Verf. (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 1684—86. Dezember [24/5.] 1912. Calgary. Alberta. Canada. Univ. of Calgary.) STEINHORST.

L. J. Curtman und A. D. St. John, *Über die Empfindlichkeit der Perlen-, sowie der Bleidioxydreaktion für Mangan unter besonderer Berücksichtigung des Einflusses von Eisen*. Mittels der Sodaperlenrk. ist Mangan noch in einer Menge von 1:60000 nachweisbar (das Volumen der Perle zu 0,03 ccm und die Dichte derselben zu 1 angenommen). Um den Einfluß des Eisens auf die Perlenrk. zu studieren, ist eine große Zahl von Mischungen von Standardlösungen von $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ u. $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ untersucht. Eine Beeinflussung der Rk. tritt selbst bei 1 Tl. Mn zu 2000 Tln. Fe nicht ein. Bei Ausführung der Perlenrk. ist nach der ersten Herst. der gefärbten Perle eine Erhitzung mit $KClO_3$ vorgenommen, oft tritt die deutliche Grünfärbung erst nach mehrmaligem Umschmelzen mit $KClO_3$ ein. Mittels Bleioxyd können noch 0,02 mg Mn nachgewiesen werden (vgl. NOYES, BRAY, SPEAR, Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 556; C. 1908. I. 2203). Also ist die Empfindlichkeit 1:2500000. Die Ggw. von Eisen beeinflusst von 1:500 an die Rk. (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 1675—79. Dezember [30/9.*] 1912. New York. College of the City. Lab. of Analyt. Chem.) STEINHORST.

B. Kremann, *Notiz, betreffend die elektroanalytische Schnelltrennung des Kupfers von Nickel oder Zink*. Bei der elektroanalytischen Schnelltrennung des Kupfers vom Nickel nach EXNER unter Anwendung der A. FISCHERSchen Anordnung zweier konzentrischer, ruhender zylindrischer Platinnetze, in deren Mitte ein Glasrührer rotiert, wurde beobachtet, daß nach der in ca. 10—15 Min. beendeten Fällung beim Waschen ohne Stromunterbrechung mit der VORTMANNschen Heberflasche infolge Abnahme der Wasserstoffionenkonzentration eine merkliche Nickelabscheidung erfolgte, so daß das abgeschiedene Cu ein graues Aussehen erhielt. Die analoge Erscheinung trat bei der Trennung des Cu vom Zn unter Benutzung der gleichen Versuchsanordnung ein. Um dieses Mißlingen der Trennung zu verhindern, wäscht Vf. nach Abscheidung des Cu zuerst mit einer der Badflüssigkeit äquivalenten HNO_3 (0,2 ccm HNO_3 auf 100 ccm H_2O), bezw. allgemein einer Säure gleicher H-Ionenkonzentration, u. erst, nachdem praktisch alles Ni, bezw. Zn in der Waschflüssigkeit sich befindet, mit reinem W., beide Male ohne Stromunterbrechung mit der Heberflasche. — A. FISCHER vermeidet bei Trennungen das Waschen mit der

Heberflasche überhaupt, indem er die Analyse durch schnelle Befreiung der Elektroden vom Elektrolyten ohne gänzliche Abstellung des Stromes unterbricht. (Monatshefte f. Chemie 33. 1077—79. 2/11. [20/6.*] 1912. Graz. Chem. Inst. d. Univ.)
HÖHN.

William M. Thornton jr., *Die Bestimmung von Titan in Gegenwart von Eisen.* (Ztschr. f. anorg. Ch. 79. 190—94. — C. 1912. II. 956.)
JUNG.

John Morris Weiss, *Die Bestimmung von Phenol in roher Carbonsäure und Teerölen.* Der Vf. bedient sich zur Best. des Phenolgehaltes in roher Carbonsäure und Teerölen der physikalischen Konstanten. Eine Reihe von Verss. haben gezeigt, daß zu diesem Zweck die Best. des Schmelzpunktes und des spezifischen Gewichts genügt, und daß die Best. des Kp. überflüssig ist. Es wurden Tabellen aufgestellt, aus denen der Phenolgehalt für Gemische von Phenol und den Kresolen vom F. 0°, 0—5°, 5—10°, 10—15°, 15—23° und über 23° bei verschiedenen DD. abgelesen werden kann. Von der rohen Carbonsäure oder dem Teeröl wird eine bestimmte Menge mit Sodalsg. behandelt, um alle Teersäuren zu lösen. Die Lsg. wird sorgfältig von den neutralen KW-stoffen getrennt und mit Dampf destilliert, bis kein Öl mehr im Destillat vorhanden ist. Die Sodalsg. wird dann abgekühlt und in einem Scheidetrichter mit H₂SO₄ (40° Bé.) angesäuert. Die obere Schicht der Phenole wird in einem Destillierkolben mit Hempelaufsatz bei 170° destilliert, um W. auszutreiben, dann wird weiter destilliert und zwei Fraktionen aufgefangen, die erste bis 190° und die zweite von 190—202°. Die letztere wird nochmals destilliert und die Fraktion bis 197° zu der ersten Fraktion von 190° hinzugefügt. Diese vereinigten Fraktionen enthalten alles Phenol und keine Homologen außer den Kresolen und werden zur Best. des F. und der D. verwendet. (Journ. Franklin Inst. 174. 683—90. Dezember 1912.)
JUNG.

Th. v. Fellenberg, *Die Rohrzucker- und Milchezuckerbestimmung in kondensierter Milch.* Das hierfür in der 2. Auflage des „Schweizerischen Lebensmittelbuches“ enthaltene Verf. gibt keine sehr genauen Werte. Die zur Feststellung der Ursachen angestellten Verss., über die berichtet wird, führten zu folgendem abgeänderten Verf. 10 g kondensierte Milch löst man in etwa 50 ccm W., spült in einen 500 ccm-Meßkolben, versetzt mit 15 ccm FEHLINGScher CuSO₄-Lsg., 2,5 ccm n. NaOH, füllt zur Marke auf, schüttelt und filtriert. Zur Best. des Milchezuckers erhitzt man 50 ccm FEHLINGSche Lsg. zum Sieden, gibt 100 ccm des Filtrats zu, hält 6 Min. im Sieden, filtriert durch ein Asbestfilterrohr, wäscht wie üblich mit h. W., A. und Ä. nach, trocknet 25 Min. im Dampftrockenschrank und wägt das Cu₂O als solches. Von dem erhaltenen Werte (Milchezuckertabelle) für den Milchezucker in % sind 0,4 abzuziehen als Korrektur für die Wrkg. des Rohrzuckers. Zur Best. des Rohrzuckers versetzt man 50 ccm des Filtrats mit 1 ccm n. HCl, hält 30 Min. in einem Gefäße mit sd. W., neutralisiert nach Abkühlen mit 1 ccm n. NaOH, füllt auf 200 ccm auf und erhitzt 50 ccm davon wie üblich 2 Min. mit 50 ccm FEHLINGScher Lsg. Von dem gefundenen Gesamtinwertzucker (Inwertzuckertabelle) bringt man den durch Division durch 1,4 in Inwertzucker umgerechneten Milchezucker in Abzug. Die Differenz, multipliziert mit 0,95, ergibt den Rohrzucker. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 3. 317—27. Lab. d. schweiz. Gesundheitsamtes. [Vorstand: SCHAFFER].)
RÜHLE.

Th. von Fellenberg, *Die Bestimmung der löslichen Kohlenhydrate und des Rohrzuckers in Kindermehlen, Back- und Konditoreiwaren.* Nach dem in der 2. Auflage des „Schweizerischen Lebensmittelbuches“ angegebenen Verf. werden sehr schwer filtrierende Lsgg. erhalten und die Filtrate sind trübe. Nach eingehend

besprochenen Durcharbeitung des Verf. gelangt Vf. zu folgendem abgeändertem Verf., das die erwähnten Nachteile nicht besitzt. Etwa 5 g Substanz versetzt man in einem 250 ccm-Meßkolben mit 100 ccm W. von 50° und hält 10 Min. bei dieser Temp. Nach dem Abkühlen versetzt man mit 5 ccm etwa n. P₂O₅ und 1 Tropfen Phenolphthalein, macht mit gesättigter Ba(OH)₂-Lsg. schwach alkal. und neutralisiert mit P₂O₅. Nun füllt man zur Marke auf, schüttelt und filtriert. Das Filtrat ist völlig klar. — I. Lösliche Kohlenhydrate. 50 ccm des Filtrats kocht man unter Zusatz von etwas Kieselgur auf und filtriert (Albumine); das Filtrat wird eingedampft, 2 Stdn. bei 105° getrocknet, gewogen, verascht und gewogen. Die Differenz (b) entspricht der Menge der l. Kohlenhydrate in 50 ccm der Lsg. Der Gehalt x des Kindermehles an diesen in % ist (a = verwendete Substanzmenge):

$$x = 100 b \cdot \frac{250 - \frac{a - 5b}{1,6}}{250}$$

II. Rohrzucker. 150 ccm des Filtrats macht man in einem 200 ccm-Kolben mit 7,5 ccm 4-n. NaOH alkal. und erhitzt 1¼ Stdn. im sd. Wasserbade. Nach dem Abkühlen fügt man 1 Tropfen Phenolphthalein, tropfenweise Eg. bis zur sauren Rk. und dann 5 ccm Bleiessig hinzu, füllt zur Marke auf, schüttelt und filtriert. Das klare Filtrat schüttelt man mit 1 g Na₂HPO₄ und filtriert. 100 ccm dieses Filtrats versetzt man in einem 200 ccm-Kolben mit 1 Tropfen Methylorange und HCl (20%ig. etwa) bis zum Umschlag in rot, fügt noch 2 ccm n. HCl hinzu, invertiert 30 Min. in sd. W., neutralisiert nach dem Abkühlen mit NaOH, füllt zur Marke auf und benutzt 50 ccm zur Zuckerbest. nach ALLIEN. Bedeutet noch c den in 50 ccm der invertierten Lsg. gefundenen Rohrzucker, so ist unter Berücksichtigung des Volumens des Unlöslichen, sowie der Verdünnung der Gehalt y an Rohrzucker in %:

$$y = \frac{4c \left[250 - \frac{a - 5b}{1,6} \right]}{0,75 a}$$

(Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 3. 327—35. Lab. d. schweiz. Gesundheitsamtes. [Vorstand: SCHAFFER]. RÜHLE.

E. Philippe, *Zum Nachweis von Wasserstoffsuperoxyd in Milch*. Die Vorschrift zum Nachweise von H₂O₂ in Milch nach ARNOLD und MENTZEL (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 6. 305; C. 1903. I. 1043) auf Seite 11 des „Schweizerischen Lebensmittelbuches“, 3. Auflage, muß richtig heißen: Zu 10 ccm Milch werden 3 Tropfen Vanadinsäurelsg. und 0,5 ccm verd. H₂SO₄ zugesetzt. Bei Ggw. von H₂O₂ entsteht sofort eine rote Färbung. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 3. 381—82.) RÜHLE.

Ezio Comanducci, *Nochmals über meine Methode zur Bestimmung einer Wässerung der Milch*. (Vgl. Boll. Chim. Farm. 51. 109; C. 1912. II. 385.) Vf. bringt neue Belege für die Brauchbarkeit seiner Methode und weist die Einwände CORRADIS (Boll. Chim. Farm. 51. 330; C. 1912. II. 1581) zurück. (3 Seiten. 23/11. [Oktober] 1912. Neapel. Chem.-pharm. Inst. d. Univ.; Sep. vom Vf.) GRIMME.

Ricciardo Sanfelici, *Über die Bestimmung der Lactose in Milch auf chemischem Wege*. Vf. benutzt zur Best. der Lactose in Milch die nachstehend beschriebene, modifizierte Methode von PAVY. Erforderliche Lsgg.: I. 4,158 g CuSO₄, W. 1000 ccm; II. 20,40 g Seignettesalz, 20,40 g KOH, 300 ccm NH₃ (D. 0,91), W. zu 1 l. — Zur

Abscheidung von Eiweißstoffen und Fett gibt man 20 ccm Milch in einen 100 ccm-Meßkolben, verd. mit 30 ccm W., erhitzt zum Sieden und versetzt mit 5 Tropfen Eg. und kocht noch kurze Zeit. Casein + Fett werden durch die S. gefällt, Albumin koaguliert durch die Hitze. Nach dem Abkühlen auf 15° wird aufgefüllt und klar filtriert. Zur Lactosebest. gibt man in einen 150 ccm-Kolben je 10 ccm Lsg. I. und II., versetzt mit 20 ccm W. und 10 ccm konz. NH_3 , verschließt den Kolben mit einem doppelt durchbohrten Stopfen, dessen eine Bohrung zum Entweichen der beim Kochen entstehenden Dämpfe dient, durch die andere geht die Spitze der Bürette, welche die klare Milchlsg. enthält. Man erhitzt zum Kochen und läßt tropfenweise Milchlsg. bis zur Entfärbung zufließen. In einem zweiten Vers. gibt man die im ersten ermittelte Menge Lsg., die zur Reduktion des Cu nötig ist, auf einmal zu und kontrolliert so die erste Best. Tritt keine vollständige Entfärbung ein, so wird zu Ende titriert, und diese Best. gleicherweise kontrolliert. Vergleichende Lactosebest. nach dieser Methode mit PAVYScher Lsg. und nach der üblichen FEHLINGSchen Methode ergaben, daß erstere stets etwa um 0,20 bis 0,25% Lactose mehr ergab wie letztere. (Staz. sperim. agrar. ital. 45. 908—16. [November 1912.] Lodi. Käsereiversuchsstation.) GRIMME.

A. Eibner und H. Muggenthaler, *Die Hexabromidzahlen fetter Öle und die Bestimmung von Rüböl in rohen Leinölen*. Die Vff. geben zunächst eine ausgiebige Literaturübersicht über die Hexabromidzahl, ihren Wert und ihre Best. Sie bezweckt eine Wertbest. und Identifizierung des Leinöls auf Grund seines für den Trocknungsprozeß wichtigsten Bestandteils, der Linolensäure, und beruht auf der B. des in Ä. in der Kälte unl. Linolensäurehexabromids, während das gleichzeitig sich bildende Isolinolensäuretetrabromid in genanntem Lösungsmittel löslich ist. Auf Grund ausführlicher, durch zahlreiche Tabellen belegter Verss. in bezug auf den Einfluß von Eg., A. und Ä. auf die Ausbeute und Beschaffenheit der Hexabromide, Temperaturoptimum, Fettsäurelösungskonzentrationen, Art und Weise der Bromzugabe, Menge des Broms und Dauer der Einw., sowie der Herst. der zu bromierenden Fettsäuren geben Vff. folgende Ausführungsvorschrift:

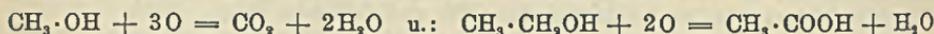
1. Herstellung der reinen Leinölfettsäuren: Dreimal je 3,5 g Leinöl werden in runden Abdampfschalen von 220 ccm Fassungsvermögen mit je 45 ccm $\frac{1}{2}$ -n. alkoh. KOH auf dem Wasserbade unter Umrühren vorsichtig verseift, die Seifenlsgg. werden zur Trockne verdampft und in je 50 ccm w. W. gel., indem man das Waschwasser der einen Schale wieder zum Lösen der Seife der folgenden Schale benutzt. Die vereinigten Lsgg. (180 ccm) gibt man lauwarm in einen 1 l Scheidetrichter, der zwei Marken bei 180 und 340 ccm trägt. Nach dem vollständigen Abkühlen zersetzt man mit 20 ccm 5-n. H_2SO_4 , fügt 140 ccm Ä. hinzu (Marke 340), schüttelt kräftig durch, trennt nach dem Absitzen die äth. Lsg. von der wss. u. läßt sie über Nacht mit 70 g entwässertem K_2SO_4 stehen. Am anderen Morgen filtriert man ab, wäscht das K_2SO_4 mehrmals mit Ä. u. destilliert ab, verjagt die letzten Anteile Ä. durch Überleiten von mit alkal. Bleisalzlsg. und konz. H_2SO_4 gewaschenem H u. trocknet im Vakuum über H_2SO_4 . Die trockenen Fettsäuren werden mit trockenem Ä. zu einer ca. 10%-ig. Lsg. gelöst. — 2. Das Bromierungsverfahren. 20 ccm der äth. Fettsäurelsg. (= 1,9—2,0 g Fettsäure) werden in einem 100 ccm Erlenmeyer mit weitem Halse in einer Kältemischung auf -10° abgekühlt und mit 1 ccm Brom in der Art versetzt, daß man die ersten 0,5 cm in Einzeltropfen zugibt, den Rest in Doppeltropfen. Nach jedem Zusatz schüttelt man kräftig um. (Dauer des Bromzusatzes etwa $\frac{1}{2}$ Stde.) Sodann wird fest mit Kork verschlossen und 2 Stdn. bei -10° stehen gelassen. Nach dieser Zeit gießt man die braune Mutterlauge durch ein gewogenes, mit Asbest beschicktes DANIELSches Röhrchen, schüttelt den Nd. mit 5 ccm Ä. von -10° auf, läßt in

der Kältemischung absitzen, gießt die Fl. ab, schlämmt dann den Nd. mit 5 ccm gekühltem Ä. auf das Filter und wäscht Kolben und Nd. mit dreimal je 5 ccm Ä. von -10° nach, saugt 1 Min. kräftig ab und trocknet 2 Stdn. bei $80-85^{\circ}$. Das so hergestellte Linolensäurehexabromid soll rein weiß und körnig sein, F. 177° .

Bei der Best. der Hexabromidzahlen (HZ.) von zahlreichen rohen Leinölen beglaubigter Herkunft fanden Vf. als Mittelwerte für holländische Öle HZ. = 51,73, La Plata-Öle HZ. = 51,66, indische Öle HZ. = 50,50, baltische Öle HZ. = 57,96. Man kann also baltische Leinöle auf Grund der HZ. sehr gut von solchen anderer Provenienz unterscheiden. — Weitere Verss. zeigten, daß ein Bleichen der Öle die HZ. nicht wesentlich verändert, durch diese Bearbeitung also der Verwendungszweck der Öle nicht beeinträchtigt wird. In Leinölsrüssen ist die HZ. mehr reduziert, während sie in oxydierten Leinölen und sogenannten Standölen bis auf 0,0 zurückgehen kann. — Die Anwendung obiger Methode auf andere Öle ergab folgende Mittelwerte für HZ.: Mohnöl = 0, chinesisches Holzöl = 0, Perillaöl = 64,12, Ocumiöl = 60,98, Rüböl = 6,34, Sojabohnenöl = 7,17.

Quantitative Bestimmung von Rübölgehalten in Leinöl. Ist in einem verdächtigen Öl die Anwesenheit von Rüböl durch die Erucasäureprobe nachgewiesen, so gestattet die Best. der HZ. einen ziemlich genauen Schluß auf die Menge des Verschnittes. Nach genauen Verss. drückt ein Zusatz von 10% Rüböl die HZ. des Leinöles um etwa 4,4. Unter Einsetzung der für die einzelnen Provenienzen angegebenen Hexabromidzahlen lassen sich so leicht die Mengen der Zusätze berechnen. Vom gefundenen Resultat werden 4% für die erlaubte Verunreinigung der Leinsaat mit Cruciferensaat abgezogen. (Farbenzeitung 18. 131—34. 19/10.; 175—77. 26/10.; 235—37. 2/11.; 356—57. 16/11.; 411—13. 23/11.; 466—68. 30/11.; 523—25. 7/12.; 582—83. 14/12.; 641—43. 21/12. 1912. München. Vers.-Anstalt für Maltechnik der Techn. Hochschule.) GRIMME.

Josef Hetper, *Über die Bestimmung des Methylalkohols in Spirituosen*. Das Verf. von WIRTHLE (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 24. 14; C. 1912. II. 943) ist zu umständlich; besser eignet sich zur *quantitativen Best. des Methylalkohols* das Verf. des Vfs.; es beruht auf der genauen Best. des Gesamtalkoholgehaltes der fraglichen Lsg. und der Oxydation mittels P_2O_5 -haltiger $KMnO_4$ -Lsg. vgl. Vf., Ztschr. f. anal. Ch. 51. 409; C. 1912. II. 283). Der Gehalt an beiden Alkoholen in % wird aus der Menge des verbrauchten Permanganats berechnet. Hierbei wird Methylalkohol vollständig verbrannt, Äthylalkohol nur zu Essigsäure. Nach den Gleichungen:



sind zur Oxydation eines Grammes Methylalkohols erforderlich 187,5 ccm n. $KMnO_4$ -Lsg., u. entsprechend für Äthylalkohol 87 ccm. Der Unterschied ist so erheblich, daß das hierauf gegründete Verf. bessere Ergebnisse liefern muß als dasjenige, das auf dem Unterschiede des Gehaltes an C (Elementaranalyse; vgl. JUCKENACK, PRAUSE, GRIEBEL, JACOBSEN und v. GAZA, Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 24. 7; C. 1912. II. 941) oder des Kp. der Jodide (vgl. WIRTHLE, l. c.) beruht. Die Best. der Gesamtalkoholmenge in Mischungen beider Alkohole kann durch Verb. der beiden Alkoholtabellen nach K. WINDISCH und nach DITMAR u. FAWSITT (vgl. JUCKENACK, l. c.) geschehen. Wird die zu prüfende Fl. auf die D.^{15°} 0,910—0,925 gebracht, so wird der durchschnittliche Alkoholgehalt beider Tabellen mit der wirklich vorhandenen Gesamtalkoholmenge praktisch übereinstimmen.

An Normalflüssigkeiten werden gebraucht $\frac{1}{2}$ -normale Oxalsäure: 31,5 g $C_2O_4H_2 + 2aq.$ werden in W. gel., 60 ccm konz. H_2SO_4 zugefügt u. mit W. zu 1 l auf-

gefüllt. — $\frac{1}{2}$ -normale Kaliumpermanganatlösung: 16,0 g KMnO_4 und 40 g kristallisierte Phosphorsäure werden in w. W. gel. und zu 1 l aufgefüllt. Beide Lsgg., wenn gut verschlossen, halten sich monate- und jahrelang. Enthält die zu untersuchende Lsg. nur die beiden Alkohole, so kann sie sofort auf etwa 50 Gew.-% gebracht werden; sind Essenzen und nichtflüchtige Stoffe vorhanden, so wird zunächst die schwach alkal. gemachte Lsg. destilliert u. dann nochmals das Destillat nach dem Ansäuern mit P_2O_5 . Das zweite Destillat wird dann auf etwa 50 Gew.-% gebracht. Die D^{155} dieser Lsg. ergibt mittels der genannten Tabellen, die im Originale für die Gew.-% von 45,0—52,0 angegeben sind, den dieser D. entsprechenden Gesamtalkoholgehalt. Dann werden 2 ccm — wenn der Methylalkohol mehr als die Hälfte des Gesamtalkohols betragen sollte, 1,5 ccm — dieser Lsg. abgemessen, gewogen und mit W. auf 200 ccm verd. Zur Ausführung der Oxydation gibt man in ein 200 ccm-Glaskölbchen mit eingeschliftenem Rückflußrohre (zu beziehen von der Firma C. GLATZEL, Mährisch-Ostrau) genau 30 ccm der $\frac{1}{2}$ -n. KMnO_4 -Lsg., verd. mit 60 ccm W. und fügt genau 10 ccm der etwa $\frac{1}{2}$ -%ig. Alkohollsg. hinzu. Nach dem Verschließen mit dem Rückflußrohre wird 2 Stdn. auf dem sd. Wasserbade erhitzt; die Temp. im Inneren des Kölbchens soll wenigstens 92° betragen; während des Erhitzens ist das Rohr 2—3-mal mit wenig W. auszuspülen. Nach Ablauf der 2 Stdn. wird die noch h. Fl. mit 30 ccm $\frac{1}{2}$ -n. Oxalsäurelsg. entfärbt und der Überschuß daran mit $\frac{1}{2}$ -n. KMnO_4 -Lsg. zurücktitriert. Bedeutet p die Gramme Gesamtalkohol in 200 ccm der verd., etwa $\frac{1}{2}$ -%ig. Alkohollsg., v die zur Oxydation von 10 ccm dieser Lsg. verbrauchten ccm $\frac{1}{2}$ -n. KMnO_4 -Lsg., g die g -Zahl der in der zu prüfenden Fl. vorhandenen Alkoholmischung, und x den Gehalt dieser Mischung an Methylalkohol in Gew.-%, so ist:

$$g = \frac{10v}{p} \quad \text{und:} \quad x = \frac{10v}{p} - 87.$$

Die meisten neutralen Essenzen, äth. Öl u. höheren Alkohole, wie sie die gewöhnlichen Spirituosen enthalten, beeinflussen die Oxydationsergebnisse entweder gar nicht, oder nur unbedeutend; nur Ä. und Furfurol verhalten sich anders. Ersterer wird zu A. und weiter zu Essigsäure, letzteres völlig verbrannt. Wenn daher die Spirituosen größere Mengen Ä. oder merklich Furfurol enthalten, kann Methylalkohol nach dem angegebenen Verf. nicht genau bestimmt werden. (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 24. 731—37. 15/12. [22/11.] 1912. Krakau. K. K. Lebensmittelunters.-Anst.) RÜHLE.

E. Kohn-Abrest, Einwirkung des aktivierten Aluminiums auf die alkaloidhaltigen Auszüge. Seine Anwendung in der Toxikologie. (Vgl. Ann. des Falsifications 5. 384; C. 1912. II. 1697.) Läßt man ein 3—4 g schweres Stück Aluminiumblech, welches durch 3 Minuten langes Eintauchen in eine 1-%ig. HgCl_2 -Lsg. aktiviert worden ist, 24 Stunden auf eine Lsg. von 0,1 g Alkaloid und 1 g Weinsäure in 80 ccm 90-%ig. A. und 20 ccm W. einwirken und bestimmt dann die noch in Lsg. befindliche Alkaloidmenge, so ergibt sich, daß Morphin, Heroin, Narcotin, Codein, Atropin, Brucin, Narcein, Antipyrin, Kaffein, Veratrin gar nicht oder kaum, Strychnin zu 40, Chinin und Cocain zu 50%, Nicotin fast völlig von dem gebildeten $\text{Al}(\text{OH})_3$ mit niedrigerissen wird. Die gleichen Resultate werden erhalten, wenn Alkaloidkonzentrationen von 0,2—2,5‰ gewählt werden. — In einer anderen Versuchsreihe wurden die alkoh. Alkaloidlsgg. durch Macerationen von alkaloidhaltigen Eingeweidn mit verd., weinsäurehaltigem A. ersetzt, u. diese Auszüge pro 1 mit 10—12 g aktiviertem Al 24 Stdn. lang behandelt. Es resultierten blaßgelbe Fll.; nach dem Filtrieren und Entfernen des A. wurden die wss. Rückstände in üblicher Weise auf Alkaloid geprüft. In den Fällen, wo die Fll.

noch nicht genügend aufgehellt waren, mußte die Behandlung mit neuen Mengen aktivierten Aluminiums wiederholt werden. Die mit morphin- u. strychninhaltigen Eingeweiden angestellten Verss. gaben stets brauchbare Resultate, selbst wenn die Menge an zugesetztem Alkaloid 0,0015% nicht überstieg. Die so erhaltenen Alkaloidrückstände waren sehr rein. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 1179 bis 1181. [2/12.* 1912.] DÜSTERBEHN.

James Burmann, *Ein letztes Wort zur Prüfung der Digitalis und ihrer Präparate nach der Methode von Focke*. Als Schluß der Polemik mit FOCKE (vgl. Pharmaz. Ztg. 56. 858; C. 1911. II. 1659) bemerkt Vf., daß die nach der FOCKE'schen Gleichung: $V = \frac{c}{t}$ erhaltenen Zahlen für V nicht den Wirkungswert eines Herzmittels angeben, sondern ausschließlich die Schnelligkeit bedeuten, mit welcher die Frösche das eingespritzte Infus resorbieren. Außerdem rechnet FOCKE mit dem Frosch als feststehende Konstante. (Schweiz. Wechschr. f. Chem. u. Pharm. 50. 757—58. 21/12. 1912.) GRIMME.

D. Steinherz, *Beitrag zur technischen Leimanalyse*. Es wurde untersucht, ob die nach der FELS'schen Vorschrift bereiteten *Leimlsgg.* konstante *Viscosität* besitzen, und gefunden, daß die *Viscosität* nach halbstündigem Erhitzen in vielen Fällen konstant bleibt, bei einzelnen Leimen aber bei weiterem Erhitzen mehr oder weniger abnimmt. Bei Knochenleimen kommt eine beträchtlichere Abnahme äußerst selten vor. Es ist jedoch immer notwendig, nach erfolgter *Viscositätsbest.* eine Kontrollbest. auszuführen. Ferner wurde untersucht, in welchem Maße das Erhitzen bei 90—100° bei der *Schmelzpunktsbest.* nach KISSLING den F. der Gallerte herabsetzt. Es zeigte sich, daß die Abnahme des F. bei allen Leimen ähnlich gleichmäßig erfolgt. Sie beträgt während 30 Minuten langem Erhitzen im Durchschnitt 0,50—0,80°. Von den beiden Methoden der Wertbest. von Leim verdient die *Schmelzpunktsbest.* den Vorzug. (Chem.-Ztg. 36. 1505. 28/12. 1912.) JUNG.

Technische Chemie.

Awe, *Untersuchungen über die Aufhängung von Bleiwandungen*. Besprechung der vorteilhaftesten Aufhängung von Bleiwandungen für die *Kammern von Schwefelsäureanlagen*. (Ztschr. f. angew. Ch. 25. 2523—24. 6/12. [5/9.] 1912.) BLOCH.

W. Pukall, *Über die Zusammensetzung altägyptischer Keramiken*. Unterss. altägyptischer Keramiken führten zur Beobachtung, daß natürlicher Sandstein sich in ganz vorzüglicher Weise mit tonerdefreien Alkalikalkglasuren, welche dauernd haarrisselfrei darauf sitzen, überziehen läßt. Ein derartiger Versatz gibt mit Kupferoxyd ein türkisblau gefärbtes Glas, welches den ägyptischen ganz ähnliche türkisblaue Farben auf Sandstein liefert. Auch das Verhalten anderer Metalloxyde zu diesem Versatz wird besprochen. (Sprechsaal 45. 729. 28/11. 1912.) BLOCH.

Heinecke und H. Eisenlohr, *Über die Zusammensetzung von Fliesen der Omar-Moschee in Jerusalem*. Die Analyse solcher Fliesen ergab: SiO₂ 86,67%, Al₂O₃ + Fe₂O₃ 5,30%, CaO 3,58%, MgO 1,29%, Na₂O 2,00%, K₂O 1,44%. Die Analyse der Glasur derselben ergab: SiO₂ 72,50%, Al₂O₃ + Fe₂O₃ 1,44%, CaO 4,97%, MgO 0,68%, Na₂O 13,23%, K₂O 5,09%, PbO 1,06%, Kobalt, Kupfer und Borsäure Spuren. Der Glasursplitter schmolz, ohne daß Entglasung eintrat, bei etwa 840°. — Es gelang, eine der Originalglasur gleichartige Glasur von ähnlichem

Schmelzpunkt, sowie Fliesen von ungefähr der gleichen Festigkeit wie die Fliesen der Omarmoschee und mit ähnlichen dekorativen Wrkgg. künstlich herzustellen. Die Formel für die Glasurkunstmasse zeigt große Ähnlichkeit mit der von PUKALL (vgl. vorstehendes Referat) für seine Glasierverss. von Sandstein benutzte Glasur. (Sprechsaal 45. 759—60. 12/12. 1912.) BLOCH.

Ernst Plenske, *Über Champagnerflaschenglas*. Gute Champagnerflaschengläser unterscheiden sich von guten gewöhnlichen Flaschengläsern durch einen höheren Kalkgehalt, während die übrigen Bestandteile bei beiden Glasarten in annähernd gleichem Verhältnis zueinander stehen. — Es wird weiter die Zus. der Gemenge für beide Flaschenglasarten besprochen. (Sprechsaal 45. 732—33. 28/11. 1912.) BLOCH.

Eug. Prost und Maurice Ubaghs, *Über die Rolle des Calciumsulfats und Bariumsulfats bei der Reduktion der Zinkminerale*. (Vgl. PROST, Bull. Soc. Chim. Belgique 25. 103; C. 1911. I. 1330.) Die an Zinkblenden durchgeführten Verss. von vorwiegend technischem Interesse zeigen, daß in Ggw. von Kieselsäure, was in der Praxis immer der Fall ist, die Erdalkalisulfate in ungünstiger Weise auf die Reduktion von Zinkmineralien einwirken können. Nicht nur, daß sie Wärme zu ihrer Zers. oder ihrer Reduktion verbrauchen, tragen sie auch dazu bei, Zinksulfid zu regenerieren, welches bei der Dest. in den Rückständen bleiben und die Zinkverluste vermehren würde oder aber nur durch sehr hoch gesteigerte Temp. zu reduzieren wäre. (Bull. Soc. Chim. Belgique 26. 532—41. Dezember. [13/11.] 1912. Lab f. Metallurgie mit Ausnahme der des Eisens. Univ. Lüttich.) BLOCH.

F. Regelsberger, *Altes und Neues über die Galvanisierung des Aluminiums*. Es wird die Galvanisierung des Aluminiums auf elektrischem Wege besprochen, und zwar das *Kontaktgalvanisieren*, bei dem das eingetauchte Metall aus der neutralen Lsg. eines anderen edleren Metalles dieses abscheidet und dafür selbst in Lsg. geht, das *Elektroalgalvanisieren* und die Vorbereitung der Aluminiumoberfläche für die Galvanisierung. Den Schluß bildet eine Zusammenstellung der hierhergehörigen Patente. (Elektrochem. Ztschr. 19. 181—83. Oktober. 213—20. November 1912.) MEYER.

W. Ernst, *Beitrag zur Frage: Welches Orientierungssystem über die Teerfarbstoffe ist das beste?* Zwecks besserer Orientierung über die im Handel befindlichen Farbstoffe, deren Eigenschaften und Anwendungsweisen regt Vf. an, daß der Stoff in den von den Fabriken herausgegebenen Zusammenstellungen nach einem gemeinsamen Schema zu gruppieren sei. (Färber-Ztg. 23. 420—22. 1/10. 1912.) HÖHN.

Manfred Bagg, *Bericht über die Fortschritte auf dem Gebiete der Lack- und Farbenindustrie im 1. Halbjahre 1912*. Ein zusammenfassender Bericht, gliedert in 1. Allgemeines, 2. Trocknende Öle, Lacke, Firnisse und Sikkative, 3. Harze und Lösungsmittel, 4. Anorganische Körperfarben, 5. Farblacke und ähnliches, 6. Ölfarben, Wasserfarben, Farbenentfernungsmittel u. dgl., 7. Literatur und Patente. (Farbenztg. 18. 232—34. 2/11.; 296—97. 9/11.; 358—59. 16/11.; 413—14. 23/11. 1912.) GRIMME.

Hans Wolff, *Über das „Eindicken“ von Lacken mit Farben*. Nach den Verss. des Vfs. ist das „Eindicken“ weniger einer chemischen Wechselwrkg. zwischen Harz und Öl, sondern eher der B. einer kolloidalen Lsg. zuzuschreiben. (Farbenztg. 18. 410—11. 23/11. 1912. Berlin. Öffentl. chem. Lab. Dr. HERZFELD.) GRIMME.

Ferd. Schulz, *Über die Verseifung der Harzester*. Vf. hat die angeblich schwer darstellbaren *Methylester* der *Abietinsäuren* und *Sylvinsäuren* des amerikanischen Harzes und des Harzöles aus den betreffenden SS. durch direkte Esterifizierung mit alkoh. H_2SO_4 gewinnen können, so z. B. aus der Abietinsäure nach MALY (Journ. f. prakt. Ch. 96. 145) in methylalkoh. Lsg. durch Kochen mit konz. H_2SO_4 einen Methylester, ein schwach gelbes, sehr viscoses Öl. Dieser Ester, der an der Luft stark Sauerstoff aufnimmt und gegen Alkalien sehr beständig ist, läßt sich nach den üblichen Vorschriften von KÖTTSTORFER nur zu 12–15%, nach HENRIQUES zu 5% verseifen. Obgleich die Ggw. von Methylestern der Harzsäuren in den Harzen bisher nicht direkt bewiesen wurde, ist es doch sehr wahrscheinlich, daß diese Erscheinung auch bei den anderen Estern sich zeigen wird, wodurch vielleicht die sogen. „unverseifbaren“ Anteile der Harze zu erklären sein würden. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 19. 291–92. Dezember 1912. Prag.)
ROTH-Cöthen.

Bertelsmann und Hörmann, *Die gasförmigen Brennstoffe im Jahre 1911*. Zusammenfassung der im Jahre 1911 erschienenen Arbeiten und Forschungsergebnisse über das V., die Erzeugung und Verwertung von Naturgas, Gichtgas, Kraftgas, Wassergas, Luftgas, Acetylen, Ölgas und Steinkohlenleuchtgas, sowie über die Gasreinigung, die Ammoniakgewinnung und Gasanalyse. (Chem.-Ztg. 36. 1489–90. 21/12. u. 1507–9. 28/12. 1912.)
JUNG.

M. Dennstedt und L. Schaper, *Die Gefahren der Steinkohle*. Fortsetzung (vgl. DENNSTEDT und BÜNZ, Ztschr. f. angew. Ch. 21. 1825; C. 1908. II. 1304).
3. *Die Beurteilung der Selbstentzündlichkeit*. Will man Kohlen untereinander vergleichen, so muß man sie in Gestalt feinen, aber gleichen Pulvers verwenden. Jede Probe muß vor dem Vers. noch einmal gleichmäßig befeuchtet u. erst nach dem Einfüllen in das Versuchsrohr im CO_2 -Strom getrocknet werden. Die früher angegebenen Anfangstemp. von 135 und 150° waren ziemlich willkürlich gewählt. Um zu vermeiden, daß bei den Verss. eine unkontrollierbare Wärmemenge an die Heizfl. abgegeben wird, muß man mit dem Heizbade der Innentemp. der Steinkohle folgen. Die etwa eintretende Temperaturerhöhung beruht dann also ausschließlich auf der Oxydation der Steinkohle und geht ohne Verlust parallel der Wärmeentw., d. h. der Oxydationsfähigkeit der Steinkohle. Auf diese Weise wird die Anfangstemp., wenn man die Zeit, innerhalb welcher Entzündung eintritt, festlegt, der Maßstab für die Beurteilung der Selbstentzündlichkeit. Diese Zeit wurde auf 60 Min. festgelegt und die Temp., bei der eine feingepulverte, feucht eingefüllte, im CO_2 -Strom getrocknete Steinkohle im O-Strom in einer Stunde zum Brennen kommt, wenn man mit der Heizbadtemp. der Innentemp. folgt, ihre „Initialtemperatur“ benannt. Dann zeigt von den 4 Klassen nur die 4. Klasse bei 150° Initialtemperatur keinerlei Temperaturerhöhung, kommt also nie zur Selbstentzündung. An diese Klasse schließt sich dann eine Klasse Kohlen, die zwar bei 150° Initialtemp. schwache Erwärmung zeigt, aber niemals innerhalb einer Stunde ins Brennen geraten kann. Kohlen dieser Art sind verhältnismäßig selten. — Die in der früheren Arbeit der 4. Klasse zugeteilte Kohle „Nixon Navigation“ kam nach der neuen Methode von 150° ab in 104–107 Min. zur Zündung, u. brannte in 60 Min., wenn man mit 156° begann. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß sich alle Steinkohlen von einer gegebenen Temp. in O-Strom bis zur Selbstentzündung erhitzen, nur kann diese Initialtemp. so hoch liegen, daß praktisch eine Gefahr nicht mehr in Frage kommt. Die höchste beobachtete Initialtemp. war 160°. Die Kohlen der früheren Klassen 2 und 3 zeigen die Initialtemp. 138 und 130°, d. h. es sind Kohlen, die gefährlich werden können, wenn andere der Selbsterwärmung- u. ent-

zündung günstige Umstände hinzutreten. Die ganz gefährlichen Kohlen zeigen die Initialtemp. 109 und 100°.

Was die bei der Selbsterwärmung vor sich gehenden Prozesse anbetrifft, so dürfte es sich anfangs bei gewöhnlicher Temp. fast ausschließlich um einfache Sauerstoffaufnahme zum Teil unter Lsg. doppelter Bindungen handeln. Es kann daher eine hohe Jodzahl solche Kohlen kennzeichnen, die leicht Erwärmung über die gewöhnliche Temp. etwa bis 100° überwinden, die Jodzahl hat sich jedoch hierfür nicht als zuverlässig erwiesen. Über 100° vermehrt sich unter O-Aufnahme die H₂O- und CO₂-Abspaltung, ohne daß sich Humussäuren in bemerkbarer Menge bilden. Der Heizwert der Kohle nimmt dabei ab. Daraus darf aber nicht der Schluß gezogen werden, daß Kohlen von niedrigem Heizwert weniger gefährlich seien als solche von hohem Heizwert. Als zweites Moment für die Beurteilung der Selbstentzündlichkeit einer Kohle ist die *Bröcklichkeit* anzusehen. Auch der *Wassergehalt* der lufttrockenen Kohle und die *Flächenadsorption*, d. h. die Wasseraufnahme der getrockneten Probe in einer mit Wasserdampf annähernd gesättigten Atmosphäre geben einen einigermaßen sicheren Anhalt für die Selbstentzündlichkeit. Die Jodzahl kann nur für die Selbsterwärmung bei niederen Temp. in Frage kommen. Die auffallende Tatsache, daß gerade die O-reichen Steinkohlen zur Selbstentzündung neigen, kann vielleicht dadurch erklärt werden, daß die Antoxydation organischer Stoffe allgemein durch hohen O-Gehalt gefördert wird. Verss. durch gewisse Behandlung den leicht selbstentzündlichen Kohlen ihre Selbstentzündlichkeit zu nehmen, haben gezeigt, daß recht hochprozentige Emulsionen dazu nötig sind, z. B. 20%-ig. pechhaltige Teeröl- oder Mineralölemulsionen. Als ganz unwirksam haben sich Lsgg. von Leim, Glycerin, Eiweiß, Seifen u. den verschiedensten Salzen gezeigt. Mit Soda- oder Pottaschelsg. wurde die Zündung sogar gefördert. Über Zündungsverss. mit den verschiedensten Fetten und Ölen, u. über Verss. über die chem. Veränderung der Steinkohlen beim Erwärmen an der Luft soll später berichtet werden. (Ztschr. f. angew. Ch. 25. 2625—29. 20/12. [2/3.] 1912. Chem. Staats-Lab. Hamburg.)

JUNG.

Ad. Samtleben, *Leuchtgas in chemischer, hygienischer und wirtschaftlicher Beziehung*. Vortrag, gehalten vor dem Oberschlesischen Bezirksverein des Vereins deutscher Chemiker. Der Vf. behandelt die verschiedenen Ansichten über die chemischen Vorgänge bei der Leuchtgasdarst., die Prodd. der Leuchtgasindustrie und vergleicht die Nutzleistung einer Gasheizung mit der Kohlenheizung. (Ztschr. f. angew. Ch. 25. 2640—49. 20/12. [3/5.] 1912. Kattowitz, Ob.-Schles.)

JUNG.

A. Zinck, *Über Salzanfressungen an Schamottewänden in den Destillationsöfen*. Vf. bespricht eingehend Erscheinungen an Kammerofenwänden, die als „Salzanfressungen“ bezeichnet worden sind, und deren Auftreten von SCHREIBER (Stahl u. Eisen 26/10. 1910) als Folge von Schmelzung, Temperaturwechsel u. chemischen Vorgängen in Abhängigkeit von der Art der verwendeten Kohle angesehen wurden. Vf. kommt zu dem Schluß, daß die Schuld für mangelnde Haltbarkeit der Destillationsöfen im Material, in der Konstruktion und im Betrieb liegt, nicht aber in der Kohle. (Journ. f. Gasbeleuchtung 55. 1165—71. 30/11. 1912. Halberstadt. Vortrag auf der 59. Hauptversammlung des Vereins Sächsisch-Thüringischer Gas- u. Wasserfachmänner in Plauen 26/4. 1912.)

LEIMBACH.

K. Bunte, *Beleuchtungsmessungen auf Straßen*. Zusammenfassung der Grundzüge von Projektierungs- und Meßarbeiten bei Straßenbeleuchtungsanlagen. (Journ. f. Gasbeleuchtung 55. 1197—1201. 7/12. 1912.)

LEIMBACH.

Patente.

Kl. 1a. Nr. 255857 vom 3/8. 1910. [24/1. 1913].

International Haloid Company, Wilmington, Delaware, V. St. A., *Verfahren zum Trennen von Eisenerzen in Bestandteile von vornehmlich kieselhaltigem Material und solche von vornehmlich eisenhaltigem Material mit Hilfe einer Flüssigkeit mittlerer Dichte.* Das Erz wird nach voraufgegangenem Rösten zur Erhöhung des spezifischen Gewichtes des Eisens in einem Bade von flüssig gemachtem Bromantimon behandelt.

Kl. 8m. Nr. 255858 vom 20/3. 1912. [21/1. 1913].

Aktien-Gesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin-Treptow, *Verfahren zum Färben von Pelzen, Haaren, Federn u. dgl.* Diejenigen Derivate des 2,4-Phenylendiamins, welche in der 1-Stellung eine Alkyl- oder Alkoxygruppe oder an dieser Stelle ein Halogenatom u. außerdem eine Nitrogruppe enthalten, eignen sich zum Färben von Pelzen, Haaren, Federn u. dgl. So erhält man durch Färben von Pelzen mit *Nitro-m-diaminoanisol* auf vorher wie üblich gewaschenem Material ein volles, tiefes, reines Gelb, das eine sehr gute Licht- und Wetterechtheit besitzt. In derselben Weise erzielt man aus *Nitro-m-toluylendiamin*, F. 154°, ein sehr reines, stark grünstichiges Gelb, das ebenfalls durch eine hervorragende Licht- u. Wetterechtheit ausgezeichnet ist. Man kann Verbb. der gekennzeichneten Art auch auf gebeizten Fellen, insbesondere auf Kupfer-, Eisen- oder Chrombeize, färben und erhält auf diese Weise ebenfalls Färbungen von hervorragender Licht- u. Wetterechtheit. *Nitro-1-chlor-2,4-diaminobenzol*, F. 170°, wird aus der Diacetylverb. von *1-Chlor-2,4-phenylendiamin* (aus der Base durch längeres Kochen mit Eg.) durch Nitrieren und Spaltung des *Nitro-diacetylchlorphenylendiamins*, F. 234—235°, dargestellt; es ist wl. in W., unl. in Lg., zll. in A. und Ä.

Kl. 12i. Nr. 255733 vom 22/10. 1909. [25/1. 1913].

Raoul Pierre Pictet, Berlin-Wilmersdorf, *Verfahren zur technischen Gewinnung von Wasserstoff und von Ruß durch Zersetzung von Acetylen durch Erhitzung*, gekennzeichnet durch die Einleitung der Zersetzung des kontinuierlich zugeführten *Acetylens* oder des Gemisches von Acetylen mit anderen KW-stoffen bei einer Temp. von ungefähr 500° und durch die weitere Durchföhrung der Zers. durch die bei der Einleitung und weiteren Fortsetzung der Dissoziation des Acetylens frei werdende Wärme, in einem röhrenartigen Körper, welcher an dem zur Dissoziierung bestimmten Teil behufs deren Einleitung von außen erwärmt u. an seinem anderen Teil geköhlt wird.

Kl. 12o. Nr. 255671 vom 19/2. 1911. [20/1. 1913].

Chem. pharm. Laboratorium „Sahir“, G. m. b. H., München, *Verfahren zur Herstellung eines trockenen pulverisierbaren Präparats aus Formaldehyd und Malzextrakt.* Die beim Eindampfen unter Vakuum sich bildende schaumige M. wird unter Aufrechterhaltung des Vakuums rasch abgeköhlt, indem man z. B. durch die vorher erwärmten Heizplatten des Vakuumschranks ein Kühlmittel leitet. Auf diese Weise erstarrt die Verb. zu einem festen Schaum, der auch unter gewöhnl. Druck nicht zusammensinkt, sondern sich leicht aus den Gefäßen entfernen und pulverisieren läßt.

Kl. 12p. Nr. 255773 vom 19/3. 1912. [21/1. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 255772; C. 1913. I. 478.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh. und Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung eines Chlorbromisatsins*, welches das Chloratom

locker gebunden enthält, durch Behandeln von *5-Bromisatin* in wss. Suspension oder als Bisulfitverb. gelöst, in Ggw. oder Abwesenheit von Chlorüberträgern mit Chlor oder Chlor entwickelnden Mitteln bei gewöhnlicher Temp. Das *Chlor-5-bromisatin* bildet aus Eg. umkrystallisiert rote Prismen, F. 145°, ll. in w. A., Bzl. oder Eg. Durch Lösen des Körpers in Bisulfit und Ausfällen mit Mineralsäuren wird unter Abspaltung von Chlor *5-Bromisatin* gebildet. Bei der Behandlung des Körpers mit konz. Schwefelsäure in der Wärme wandert das locker gebundene Chlor in den Kern, und es bildet sich glatt *5-Brom-7-chlorisatin*, F. 231°.

Kl. 12p. Nr. 255775 vom 19/3. 1912. [17/1. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 255774; C. 1913. I. 478.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh. und Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von 5-Brom-7-chlorisatin*. Das nach dem Verf. der Patentschrift 255773 (s. vorst. Ref.) erhältliche, das Chloratom locker gebunden enthaltende *Chlor-5-bromisatin* wird mit konz. Schwefelsäure in Ggw. oder Abwesenheit eines Chlorüberträgers behandelt. Das *7-Chlor-5-bromisatin* bildet, aus Eg. umkrystallisiert, gelbe Nadeln, F. 231°.

Kl. 12p. Nr. 255899 vom 19/2. 1910. [22/1. 1913].

Karl Heinrich Wimmer, Bremen, *Verfahren zur Gewinnung von Kaffein und anderen Alkaloiden aus diese Basen enthaltenden wässerigen Auszügen*, dadurch gekennzeichnet, daß man den Auszügen durch Vermischen mit porösen, jedoch W. nicht chemisch bindenden, aufsaugenden Stoffen, insbesondere Torfmull oder Holzspänen, eine feine Verteilung auf großer Oberfläche gibt und sodann mit einem geeigneten Lösungsmittel oder mit verschiedenen Lösungsmitteln aufeinanderfolgend extrahiert. Man kann auf diesem Wege aus den Auszügen unter Anwendung der geeigneten Lösungsmittel das Kaffein, die äth. Öle und die Kaffeebergsäure gewinnen.

Kl. 16. Nr. 255910 vom 24/5. 1911. [25/1. 1913].

Chemische Fabrik Rhenania, Aachen, und Anton Messerschmitt, Stolberg (Rhld.), *Verfahren zur Herstellung von Düngemitteln aus beim Aufschließen kalkhaltiger Silicatgesteine mit Kalk oder Kalkverbindungen nach Auslaugen des abgespaltenen Alkalis verbleibenden Rückständen*, dadurch gekennzeichnet, daß man dieselben mit Salpetersäure oder nitrosen Gasen behandelt und zweckmäßig unter Absättigung der zunächst im Überschuß verwendeten S. durch Kalk o. dgl. calciniert. Zweckmäßig werden die durch Behandeln mit Salpetersäure erhaltenen Prodd. unter Zusatz von Ätzkalk bis zur alkal. Rk. in W. suspendiert, ausgelaugt und die gel. Salze, zweckmäßig unter weiterem Zusatz von Kalk, calciniert.

Kl. 18a. Nr. 255853 vom 28/12. 1910. [22/1. 1913].

Wilhelm Günther, Cassel, *Verfahren zur Ausscheidung des Kalks aus zum Brikettieren von Erzen, Hüttenprodukten oder Brennstoffen dienender Sulfitablauge mit Hilfe von Sulfaten*. Es wird das Sulfat desjenigen Metalles verwendet, dessen Erz o. dgl. mit der Lauge brikettiert werden soll, also z. B. Eisensulfat für die Brikettierung von Eisenerz. Außer der Verwendung für Erze läßt sich das metallführende Brikettierungsmittel auch für die Reduktionsstoffe, Kohlen, Koks usw., anwenden. Man wählt dann dasjenige Sulfat zur Umsetzung mit der Sulfitablauge, dessen Metall mit dem Reduktionsmittel aus dem Erz usw. erzeugt werden soll.

Kl. 18b. Nr. 256037 vom 1/7. 1911. [25/1. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 255240; C. 1913. I. 355.)

Deutsch-Luxemburgische Bergwerks- und Hütten-Aktiengesellschaft, Bochum, *Herstellung von hochwertigem Stahl und hochprozentiger Phosphatschlacke.* Das Verf. wird im Kippofen ausgeführt. Das fertige Metallbad kann unter der Endschlacke abgezogen werden, während die Schlacke selbst im Ofen verbleibt. Hierdurch ist man in den Stand gesetzt, auch den Phosphatgehalt der Endschlacke wieder zu gewinnen, indem man ihn zum Anreichern des Phosphatgehaltes der Erstschlacke bei der nun folgenden Charge benutzt.

Kl. 22b. Nr. 255821 vom 13/8. 1911. [21/1. 1913].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von stickstoffhaltigen Kondensationsprodukten der Anthrachinonreihe,* dadurch gekennzeichnet, daß man halogenierte *Anthrachinonylketone* der allgemeinen Formel $A \cdot CO \cdot R(\text{Halog})_x$, worin A einen unsubstituierten oder substituierten Anthrachinonyl- oder Anthrachinonylenrest, R einen Arylenrest u. (Halog.) Halogenreste bedeuten, mit *Aminoanthrachinonen* kondensiert. Die hierfür benutzten Ketone kann man erhalten durch Kondensation der *Anthrachinoncarbonsäurechloride* mit Halogenkohlenwasserstoffen. Die neuen Kondensationsprodd. sind teilweise selbst Küpenfarbstoffe, teilweise Ausgangsprodd. für solche. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Herst. von Küpenfarbstoffen durch Kondensation des *Chlorphenyl- β -anthrachinonylketons*, erhalten aus *β -Anthrachinoncarbonsäurechlorid* u. Chlorbenzol bei Ggw. von Aluminiumchlorid, mit *α -* und *β -Aminoanthrachinon*, *1,4-Aminooxyanthrachinon*, *1,4-Aminomethoxyanthrachinon*, *1,4-Dinitroanthrachinon*, *1,4, 1,5-* und *1,8-Diaminoanthrachinon*, *Diaminoanthrarufin* und *Diaminoanthrarufindimethyläther*.

Kl. 22b. Nr. 255822 vom 10/10. 1911. [21/1. 1913].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Küpenfarbstoffen der Anthracenreihe,* dadurch gekennzeichnet, daß man mit oxydierenden Mitteln die Kondensationsprodd. behandelt, die durch Einw. von alkal. Kondensationsmitteln oder von Metallechloriden auf das durch Reduktion des *4,4'-Dinitro-1,1'-dianthrimids* erhältliche *4,4'-Diamino-1,1'-dianthrimid* entstehen. Das aus *4,4'-Diamino-1,1'-dianthrimid* durch Verschmelzen mit Kalihydrat erhaltene Prod. bildet nach der Oxydation mit unterchlorigsaurem Natrium einen Küpenfarbstoff, der Baumwolle aus der Küpe mit olivgrauen Tönen von hervorragender Echtheit anfärbt.

Kl. 22a. Nr. 255823 vom 1/9. 1911. [2/1. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 241909; C. 1912. I. 181.)

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin-Treptow, *Verfahren zur Darstellung von Schwefelfarbstoffen.* Nach dem Hauptpat. werden Schwefelfarbstoffe dadurch erhalten, daß man die aus *Perimidin* oder seinen Derivaten einerseits und *p-Aminophenol* oder dessen Derivaten, bezw. *Chinonchlorimid* oder dessen Derivaten andererseits entstehenden *Indophenole* oder die entsprechenden Leukoverbb. mit Alkalipolysulfiden in Rk. bringt. Wenn man die Herst. dieser Schwefelfarbstoffe unter Zusatz von Kupfer oder Kupferverb. durchführt, tritt eine wertvolle Verschiebung der Nuance nach Grün bis Olivgrün ein; die so erhältlichen Prodd. besitzen im übrigen dieselben guten Echtheitseigenschaften wie die nach dem Verf. des Hauptpat. entstehenden Farbstoffe, jedoch übertreffen die ersteren die letzteren noch erheblich in der Waschechtheit.

Kl. 23c. Nr. 255901 vom 19/6. 1908. [23/1. 1913].

A. Schmitz, Düsseldorf-Obercassel, *Verfahren zur Überführung von Dichloräthylen, Trichloräthylen, Perchloräthylen, sowie von Gemischen dieser Stoffe in wasserlösliche oder mit Wasser emulgierbare Form*, dadurch gekennzeichnet, daß man die genannten Chloride mit Alkaliharzseifen unter Zusatz von etwas Alkali mischt und das Gemisch digeriert.

Kl. 39b. Nr. 255786 vom 27/1. 1912. [20/1. 1913].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von kautschukähnlichen Produkten*. Es wurden gefunden, daß sich *Butadien*, seine Homologen und Analogen und Gemische solcher Verb. durch die Einw. von metallorganischen Verb., insbesondere von Alkylverb. der Alkali- und Erdalkalimetalle und des Magnesiums oder deren Zinkalkyl-Doppelverb., zu kautschukähnlichen Prodd. polymerisieren lassen. Schon in der Kälte tritt die Polymerisation in verhältnismäßig kurzer Zeit ein; durch Erwärmen wird der Vorgang noch beschleunigt. Die Patentschrift enthält ein Beispiel für die Polymerisation von *Isopren* durch die Doppelverb. aus Zinkäthyl und Natriumäthyl.

Kl. 39b. Nr. 255953 vom 2/6. 1911. [24/1. 1913].

Feodor Lehmann und **Johannes Stocker**, Berlin, *Verfahren zur Herstellung celluloidähnlicher Massen*, darin bestehend, daß man die aus Meeresalgen gewonnenen Kolloide, z. B. *Agar-Agar*, allein oder in Mischung mit tierischen Kolloiden der Behandlung mit Chromsäure unterwirft.

Kl. 40a. Nr. 255918 vom 11/2. 1912. [25/1. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 236759; früheres Zus.-Pat.: 250775.)

Rheinisch-Nassanische Bergwerks- und Hütten-Aktien-Gesellschaft, Stolberg, Rheinl., *Destillationsofen mit stehenden Muffeln oder anderen entsprechenden Reduktionsräumen zur Gewinnung von Zink oder anderen bei der Reduktionstemperatur dampfförmigen Metallen*. In dem Hauptpatent ist ein Destillationsofen mit stehenden Muffeln zur Gewinnung von Zink oder anderen bei der Reduktionstemp. dampfförmigen Metallen geschützt, bei dem in dem Reduktionsraum durchlässige Kerne aus perforierten Hohlkörpern oder porösen Materialien angeordnet sind. Es hat sich gezeigt, daß man diese durchlässigen Kerne mit besonderem Vorteil aus Holz herstellen kann. Zu diesem Zweck wird in die Muffel oder einen Reduktionsraum anderer Art ein oder mehrere Holzkerne bei jeder Neufüllung eingeführt, indem man entweder die frische Beschickung um die in dem Reduktionsraum in irgendeiner Weise vorläufig befestigten Holzkerne einfüllt, oder indem man zuerst die Beschickung in die leeren Reduktionsräume einfüllt und dann die Holzkerne in die Beschickung eintreibt. Die Holzkerne verkohlen in der Beschickung und lassen eine Seele von poröser Holzkohle zurück, die die Zinkdämpfe u. Reduktionsgase sehr gut ableitet.

Kl. 40b. Nr. 255919 vom 21/6. 1912. [23/1. 1913].

Wilhelm Borchers und **Rolf Borchers**, Aachen, *Nickellegierung, die hohe chemische Widerstandsfähigkeit mit mechanischer Bearbeitbarkeit verbindet*. Schon geringe Silbermengen erhöhen die mechanische Bearbeitbarkeit der *Nickelchromlegierungen* und die chemische Widerstandsfähigkeit der Legierung erleidet durch das Silber keine Einbuße, sondern wird noch vergrößert. So entsteht eine besonders salpetersäurebeständige Legierung, wenn die genannten Bestandteile in ungefähr folgenden Mischungsverhältnissen ineinander gel. werden: etwa 30% *Chrom*, 1,5–2,5% *Silber*, der Rest *Nickel*.

Kl. 42h. Nr. 255787 vom 1/6. 1912. [21/1. 1913].

Farbmesser, G. m. b. H., Berlin-Südende, *Einrichtung zur vergleichsweisen Messung der Konzentration von Farblösungen mittels eines lichtempfindlichen Leiters.* Das Licht einer elektrischen Lampe wird in zwei die Normallsg. und die zu messende Farblsg. durchdringende Lichtwege geteilt und die Lichtanteile werden durch Prismenanordnungen an dem lichtempfindlichen Leiter wieder vereinigt.

Kl. 42h. Nr. 255788 vom 21/10. 1911. [22/1. 1913].

Ferdinand Braun, Straßburg i/Els., *Spektrometer.* Der Kollimator besteht aus einem aus brechenden Kugelflächen gebildeten aplanatischem System und der Spalt oder die Lichtquelle befindet sich an der Stelle des aplanatischen Punktes.

Kl. 57b. Nr. 255837 vom 14/6. 1912. [22/1. 1913].

Ernst Rickmann, Cöln-Marienburg, *Verfahren zur Herstellung von in beliebigem Waschwasser fleckenlos bleibenden photographischen Uranyl-Silbernitratbildern.* Es werden der lichtempfindlichen Schicht Halogenide, bezw. Thioharnstoff oder alkylierte Thioharnstoffe entweder einzeln oder gemeinsam einverleibt.

Kl. 78c. Nr. 255903 vom 27/5 1911. [23/1. 1913].

C. Claessen, Berlin, *Verfahren zur Herstellung rauchschwacher Nitrocellulose-Nitroglycerinpulver* mit einem Nitroglyceringehalt unter 30%, bei welchen die Bestandteile bei hoher Temp. ohne Verwendung von flüchtigen Lösungsmitteln verarbeitet werden, dadurch gekennzeichnet, daß man dem Arbeitsgute zwecks Vermeidung der sich bei der Verarbeitung infolge der hohen Temp. bildenden sauren gasförmigen Prodd. geringe Mengen (bis zu 5%) Ammoniumdoppelsalze, z. B. Natriumammoniumoxalat, zusetzt.

Kl. 85b. Nr. 255929 vom 24/4. 1912. [25/1. 1913].

August Koch, Hannover-List, *Verfahren und Vorrichtung zur Reinigung natürlicher Wässer mittels Bestrahlung durch Sonnen- oder Tageslicht.* Durch Anwendung verdichteter Lichtstrahlen von vorwiegend blauer Farbe werden die in natürlichen WW. vorhandenen kesselsteinbildenden Stoffe derart verändert, daß ein fester Kesselsteinansatz, z. B. beim Verdampfen des so behandelten W. in Dampfkesseln usw., nicht mehr eintritt.

Bibliographie.

- Arndt, F.**, Kurzes chemisches Praktikum für Studierende der Medizin und Ärzte. Leipzig 1912. gr. 8. Mark 3.
- Arrhenius, S.**, Theories of Solutions. (Lectures delivered at Yale University 1911.) New Haven 1912. 8. XX and 247 pg. cloth. Mark 11.
- Backer, H. J.**, Die Nitramine und ihre Isomeren. Stuttgart 1912. (Aus der HERZschen Sammlung chemischer und chem.-technischer Vorträge.) gr. 8. VI und 122 SS. Mark 4,50.
- Bersch, J.**, Die Verwertung des Holzes auf chemischem Wege. 3. Auflage, bearbeitet von W. Bersch. Wien 1912. 8. 338 SS. mit 76 Figuren. Mark 4,50.
- Bersch, W.**, Die Teerfarbstoffe. Ihre Konstitution, Eigenschaften u. Anwendung. 2., neubearbeitete Auflage von „Die Fabrikation der Anilinfarbstoffe“. Wien 1912. 8. 256 SS. mit 15 Figuren. Mark 5.

- Bigelow, S. A., *Theoretical and Physical Chemistry*. New York 1912. 8. XIII and 544 pg. with figures. Mark 15.
- Bjeloborodow, W. A., und Kutschewsky, W. S., *Die Metallurgie des Gußeisens*. Nach Vorlesungen von M. A. PAWLOW (Russisch.) St. Petersburg 1912. 8. 100 und 148 SS. mit Tafeln.
- Dana's Manual of Mineralogy, for the Student of Elementary Mineralogy, the Mining Engineer, the Geologist, the Prospector, the Collector etc., by W. E. Ford, New edition entirely revised and rewritten. New York 1912. 8. 460 SS. with 357 text figures and 10 plates. Mark 10.
- Deite, C., *Handbuch der Seifenfabrikation*. Unter Mitwirkung von F. EICHBAUM, R. HIRSCH u. a. 3. Auflage. Band II. Berlin 1912. gr. 8. VIII u. 459 SS. mit 85 Figuren. Leinenband. Mark 11.
- Dutoit, P., et Duboux, M., *L'analyse des vins par volumétrie physico-chimique*. Lausanne 1912. 8. 189 SS.
- Eisenlohr, F., *Anwendbarkeit der Molekularrefraktion und Dispersion zur Ermittlung der chemischen Konstitution*. Greifswald 1910. 8. 127 SS. Mark 2,50.
- Ekeley, J. B., *Laboratory Manual of Inorganic Chemistry*. London 1912. 8. with figures. cloth. Mark 4,70.
- Gayon, U., et Laborde J., *Vins. Vins ordinaires, mousseux etc.* Paris 1912. 8. av. figures. toile. Mark 6.
- Gérard, P., *Contribution à l'étude du Potassium et du Sodium chez les Animaux*. Laval 1912. gr. in-8. 183 pg.
- Grossmann, H., *Die Chemische Industrie in den Vereinigten Staaten u. die Deutschen Handelsbeziehungen*. Leipzig 1912. Lex. 8. Mark 3,50.
- Grutterink, A., *Beiträge zur mikrochemischen Analyse einiger Alkaloide und Drogen, mit besonderer Berücksichtigung der Methoden von H. BEHRENS*. Bern 1910. 8. 113 SS. mit Figuren. Mark 2,50.
- Hack, K., *Das Wesen der Aggregatzustände und der Wärme auf Grund des Expansionsprinzipes der Materie*. Stadtprozelten 1812. gr. 8. 78 SS. mit 1 Figur. Mark 3.
- Hoffmann, M. K., *Lexikon der Anorganischen Verbindungen*. Mit Unterstützung der Deutschen Chemischen Gesellschaft herausgegeben im Auftrage des Vereins Deutscher Chemiker. (5 Bände.) Band II. Lieferung 3 u. 4 (Eisen, Kobalt. Nr. 60, 61). Leipzig 1912. Lex. 8. SS. 145—288. Mark 8.
- Holleman, A. F., *Lehrbuch der Organischen Chemie*. Deutsche Ausgabe. 10. Auflage. Leipzig 1912. gr. 8. mit Figuren. Leinenband. Mark 10.
- 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 1910. Heft 5 u. 6. Braunschweig 1912. 8. Organischer Teil SS. 961—1440. Mark 24.
- Jaubert, G. F., *Les Acides Minéraux de la grande Industrie chimique*. (Acide sulfurique; acide nitrique; acide chlorhydrique.) Paris 1912. gr. in-8. 560 pg. av. 181 figures. Mark 12,50.
- Kahlenberg, H., *Über die Bildung und Vergärung von Ameisensäure durch Bacterium coli commune*. Heidelberg 1911. 8. 157 SS. Mark 3.
- Kausch, O., *Vorrichtungen zur Herstellung von Ammoniumsulfat aus Ammoniak enthaltenden Gasdampfgemischen*. Weimar 1912. 8. Mark 1,60.
- Kondakow, J. L., *Der synthetische Kautschuk, seine Homologien und Analogien*. (Russisch.) Jurjew 1912. 8. 151 SS.
- Kühn, E., *Die chemischen Vorgänge bei der Cyanlaugung von Silbererzen*. Halle 1912. gr. 8. VI und 108 SS. mit 34 Figuren. Mark 6.

- Kunz, W. R.**, Vergleichung der gasvolumetrischen mit der titrimetrischen Bestimmung des im Wasser gelösten Sauerstoffs. Zürich 1911. 8. 58 SS. mit Figuren.
- Leubner, A.**, Beitrag zur Chemie der photographischen Entwicklungsvorgänge. Dresden 1912. 8. 81 SS. mit 13 Figuren. Mark 2.
- Lew-Itzkowitch, L.**, Contribution à l'étude de Cinétique chimique. Genève 1911. 8. 48 pg. av. 2 figures. Mark 2.
- Masselon, Roberts and Cillard**, Das Celluloid, seine Fabrikation, Verwendung und Ersatzprodukte. Übersetzt und erweitert von G. Bonwitt. Berlin 1912. gr. 8. 550 SS. mit 133 Figuren. Mark 22.
- Mededeelingen over Rubber.** Uitgegeven door het Departement van Landbouw, Nijverheid en Handel. No. 1 en 2. Buitenzorg 1911—1912. gr. 8. XIX u. 54 pg. mit 8 Figuren. Mark 4,50.
- Inhalt: **Gorter, K.**, Over het pekkigworden. Verdere gegevens over het pekkigworden.
- Oppenheimer C.**, Grundriß der Anorganischen Chemie. 7. Auflage. Leipzig 1912. 8. Leinenband. Mark 3,50.
- Peters, T.**, Geschichte des Vereins Deutscher Ingenieure. Nach hinterlassenen Papieren herausgegeben und bis 1910 vervollständigt. Berlin 1912. Lex. 8. 169 SS. mit Kartenskizzen und Figuren. Mark 3,50.
- Pitaval, M. E.**, Die Elektrochemische Industrie Frankreichs. Übersetzt von M. Huth. Halle 1912. gr. 8. VIII u. 140 SS. mit 35 Figuren. Mark 9.
- Plimmer, R. H. A.**, Chemical Constitution of the Proteins. 2. edition, enlarged. Part I: Analysis. London 1912. roy. 8. cloth. Mark 5,30.
- Rogers, A. F.**, Introduction to the Study of Minerals. London 1912. roy. 8. with figures. cloth. Mark 15,50.
- Sadtler, S. P.**, Handbook of Industrial Organic Chemistry. 4. edition. Philadelphia 1912. 8. 543 pg. with figures. cloth. Mark 25.
- Schröder, O.**, Bas Studium der Chemie an den Universitäten und Technischen Hochschulen des Deutschen Reichs u. die Vorschriften für die von Chemikern abzulegenden Prüfungen. Rostock 1912. gr. 8. 110 SS. Mark 2.
- Seidl, K.**, Die Naphthaindustrie von Baku. Kattowitz 1912. 8. Mark 0,60.
- Sherman, H. C.**, Methods of Organic Analysis. 2. edition. London 1912. 8. cloth. Mark 10,80.
- Stieglitz, J. O.**, Elements of Qualitative Chemical Analysis. With special consideration of the application of the laws of equilibrium and of the modern theories of solution. 2 parts. New York 1911. 8. 312 and 151 pg. with figures. cloth. Mark 13.
- Thenius, G.**, Die Meiler- u Retortenverkohlung. 2. Auflage. Wien 1912. 8. mit 80 Figuren. Mark 4,50.
- Tillmans, J.**, Wasserreinigung u. Abwässerbeseitigung. Halle 1912. gr. 8. XII und 157 SS. mit 21 Figuren. Mark 7,50.
- Wedding, H.**, Das Eisenhüttenwesen. 4., neubearbeitete Auflage von F. W. Wedding. Leipzig 1912. 8. 115 SS, mit 24 Figuren. Mark 1.
- Weir, J.**, The Energy System of Matter. Deduction from Terrestrial Energy Phenomena. London 1912. 8. 210 pg. cloth. Mark 6,20.
- Weiss, K.**, Kombinatorische Krystalsymbolik. Teil II. Urfahr 1911. 8. 74 SS. Die jetzt vollständige Abhandlung, 2 Teile, 1910—1911. 74 u. 79 SS.
- Weston, F. E.**, Scheme for the Detection of the more common Classes of Carbon Compounds. New edition. London 1912. 8. cloth. Mark 3,20.