

Chemisches Zentralblatt.

1913 Band I.

Nr. 7.

12. Februar.

Apparate.

Wilhelm Steinkopf und **Hans Winternitz**, *Eine neue Schüttelvorrichtung.* Die *Schüttelvorrichtung* besteht aus einem Stativ, das in einem gußeisernen Bock gelagert ist und durch einen Exzenter, der auf dem in einem zweiten Bock gelagerten Schwungrad befestigt ist, in eine um seine Vertikalachse hin- und herschwingende Bewegung versetzt wird. An dem Stativ befinden sich BABOSche Luftbäder, bezw. KUMMSche Dampftrichter, die zur Aufnahme der zu schüttelnden Gefäße dienen. Bunsenbrenner zur Heizung der Luftbäder können leicht angebracht werden. Ein Herausspritzen der Fl. kann nicht eintreten, so daß man die Gefäße nicht zu verschließen braucht. Dadurch werden Verunreinigungen durch Stopfen vermieden, und es ergibt sich daraus die Möglichkeit, Rückflußkühler und Tropftrichter anzubringen, um so unter Schütteln am Rückflußkühler kochen und gleichzeitig irgend ein Reagens zugeben zu können. Die Maschine hat einen sehr ruhigen Gang und läßt sich leicht mit einem Elektromotor von $\frac{1}{16}$ PS. treiben. Die Vorrichtung wird von der Firma Dr. BENDER u. Dr. HOBEIN, München, geliefert. (Chem.-Ztg. 37. 40. 9/1. Chem. Inst. d. Techn. Hochschule Karlsruhe.) JUNG.

R. Fänder, *Neuer Gasthermoregulator mit sofortiger Temperatureinstellung.* Mit dem neuen *Simplexregulator* ist man sofort in der Lage, den *Thermoregulator* auf die gewünschte Temp. einzustellen, ohne das Thermometer, den Brenner oder den Regulator selbst beobachten zu müssen. Der *Simplexregulator* besitzt eine Graduierung oberhalb der Quecksilberverdrängungsschraube bis zur Quecksilberabschlußöffnung. Diese Graduierung stimmt mit der Thermometergraduierung überein. Man stellt den Regulator mit dem im Trockenschrank zu benutzenden Thermometer in ein Gefäß mit W. von z. B. 40°, dann wird der Regulator mittels der Verdrängungsschraube ebenfalls auf 40° eingestellt. Bleibt die Temp. am Thermometer und am Regulator eine Minute übereinstimmend, dann ist der Regulator gebrauchsfertig und wird auf die gewünschte Temp. eingestellt. Der Hg-Faden schließt dann die Gaszufuhr ab, so daß das Gas nur noch durch eine Notflamme geht und der Brenner bloß mit ganz kleiner Flamme brennt, bis die Temp. wieder sinkt. Der Regulator wird von WARMBRUNN, QUILTZ & Co., Berlin N.W. 40, hergestellt. (Chem.-Ztg. 37. 40. 9/1.) JUNG.

Hodes & Göbel, *Neue Gasbrennerkonstruktion.* Bei dem neuen *Gasbrenner* dient ein Hahn zur Regulierung der Gaszufuhr. Dieser ist am unteren Teile des Brenners angebracht, wo ein Stift das Röhrchen für die Sparflamme festhält. Der Brenner ist auf einem besonderen Fuß montiert, der es ermöglicht, daß die Brenner zum Ersatz der einreihigen Mehrflammenbrenner mit kleinen Zwischenräumen nebeneinander aufgestellt werden können. Der Brenner ist durch die Firma Dr. HODES & GÖBEL, Ilmenau, zu beziehen. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 32. 10/1. 1913. [27/11. 1912].) JUNG.

Jaroslav Hladik, *Vakuumverdampfapparat für säure- oder alkali-haltige Flüssigkeiten*. Der *Vakuumverdampfungsapp.* (Österr. Chem.-Ztg. [2] 13. 202; C. 1910. II. 937) hatte den Nachteil, daß säuren- und alkali-haltige Fl. nicht darin verdampft werden konnten, weil ein großer Teil des App. aus Metall bestand. Es ist deshalb ein ebensolcher App. aus *Glas und Porzellan* konstruiert worden, der absolut gasdicht ist und dessen Leistung nur um wenig geringer als die des Metallapp. ist. Der App. wird von der Firma W. J. ROHRBECKS Nachf., Wien I., geliefert. (Österr. Chem.-Ztg. [2] 16. 12—13. 1/1.) JUNG.

George C. Simpson, *Instrumente zur Beobachtung der atmosphärischen Elektrizität*. Vf. hat vielfach Beobachtungen lufterlektrischer Natur fern von Werkstatt u. Laboratorium angestellt u. daher verschiedene, mit besonders einfachen Mitteln herzustellende Apparate ausgebildet, die er hier beschreibt. Ein Isolator, der beträchtliche mechanische Spannungen aushält, wird aus einer Blechdose erhalten, die mit Schwefel ausgegossen ist, in welchen ein starker Messingstab taucht. Zur absol. Best. des *Potentialgradienten* wird ein langer Draht zwischen zwei dergleichen Isolatoren ausgespannt und dadurch die Deformation des Erdfeldes an der Messungsstelle vermieden. Als Batterie hierzu ist eine solche erforderlich, die keinen Temperaturkoeffizienten besitzt, unzerstörbar bei einem mehrere Stunden andauernden Kurzschluß, wohlfeil, leicht aufzustellen und zu erneuern ist. Diese Bedingungen erfüllt das Daniellelement, bei dem aber die Diffusion des CuSO_4 zum ZnSO_4 stört. Diesen Übelstand vermeidet Vf. durch Einschaltung von Kieselgur zwischen die zu Capillaren ausgezogenen Elektrodengefäße. Der innere Widerstand ist sehr groß; doch genügt der Strom, um Elektrometer usw. aufzuladen. Zur Messung der *atmosphärischen Radioaktivität* dient das Verf. von ELSTER u. GETTEL, bei dem ein auf 2500 Volt geladener Draht 2 Stdn. lang der Atmosphäre ausgesetzt wird. Um das Potential zu regulieren, wurde an einem mit W. gefüllten Reagensrohr ein Stück Zeug befestigt, dessen Kante eine Spitzenentladung lieferte. Ein einfacher Ladestab wird erhalten, indem man einen in einer Röhre befestigten Ebonitstab gegen Flannelscheiben reiben läßt, die sich in derselben Röhre befinden, und die erzeugte Elektrizität durch einen herausragenden Messingstab austreten läßt. (Physikal. Ztschr. 14. 41—45. 1/1. 1913. [5/11. 1912.] Meteorological Office Simla, Indien.) BYK.

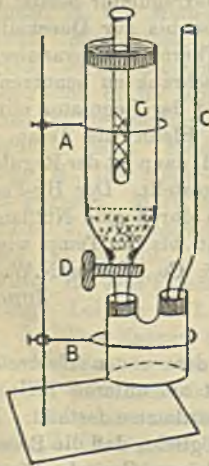


Fig. 5.

W. R. Forbes, *Löslichkeitsbestimmung*. Bei dem *Apparat* (Fig. 5) wird A mit W. und dem Salz gefüllt und der Hahn D geschlossen. Wenn die Lsg. gesättigt ist, wird D geöffnet, und die Lsg. gelangt durch Absaugen bei C in die Flasche B. B wird dann herausgenommen, getrocknet und gewogen. G ist der Rührer. (Chem. News 106. 300. 20/12. 1912.) JUNG.

Ein einfacher *Apparat für die Bestimmung von Kohlendioxyd*. Es wird darauf hingewiesen, daß FORBES (S. 366) bei seinem CO_2 -Bestimmungsapparat nicht angibt, wie beim Arbeiten mit dem App. der Rest der CO_2 ausgetrieben und Feuchtigkeit zurückgehalten werden soll. (Chem. News 106. 306. 20/12. [13/12.] 1912.) JUNG.

E. Wörner, *Eine neue Butterwässrige*. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 24. 741—42. — C. 1913. I. 1.) JUNG.

Gustav Ryba, *Verbesserungen an Regenerationsapparaten mit gasförmigem Sauerstoff*. Zu den Nachteilen der beim Grubenrettungsdienst verwendeten Regenerationsapparate gehören hauptsächlich die Gefahren, die durch Benutzung des verdichteten Sauerstoffs bedingt werden, ferner die Gefährdung des Apparaträgers durch ein etwaiges Versagen des Reduzierventils. — Beim Öffnen von mit hochgespanntem O gefüllten Behältern wurden wiederholt Entzündungen u. Explosionen beobachtet, hervorgerufen durch Entzündung fetthaltiger Dichtungsmaterialien etc., in den meisten Fällen wohl durch Funkenbildung durch herausgeschleuderten Rostsand im Ventil etc. Zum Zurückhalten des Rostsands dient nun ein feinporöses Filter aus künstlichem Stein, das porös genug ist, um den ganzen Sauerstoffvorrat der Flasche mit genügender Geschwindigkeit ausströmen zu lassen. Um der Gefährdung durch Versagen des Reduzierventils möglichst entgegenzuwirken, wird am App. ein Zwillingssreduzierventil, ferner eine Alarmsignalvorrichtung zum Abblaseventil für Funktionsstörungen des Reduzierventils angebracht. Details und Abbildungen siehe Original. (Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 60. 427—31. 3/8. 444—47. 10/8. 458—62. 17/8. 472—75. 24/8. 487—89. 31/8. 505—8. 7/9. 546—47. 21/9. 559—61. 28/9. 573—75. 5/10. 591—92. 12/10. 605—7. 19/10. 1912. Brüx.) HÖHN.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Georges Baume, *Die physikalische Chemie im Jahre 1911*. Bericht über die Fortschritte in der Stöchiometrie, der Elektrochemie, der chemischen Mechanik, der Thermochemie, der Photochemie und Radiochemie. (Journ. de Chim. physique 10. 354—413. 10/8. [März.] 1912. Lab. f. theoretische Chem. Univ. Genf.) MEYER.

I. Bellucci, *Einige Betrachtungen über die Wernersche Theorie*. SAMUEL H. C. BRIGGS hatte bei den Salzen einiger komplexer SS. *Isomeriefälle* beobachtet, die sich durch die WERNERSchen Theorien, wonach die Stereoisomerie von der verschiedenen Stellung der in der ersten Sphäre gebundenen also nicht dissoziierbaren Radikale abhängt, nicht erklären lassen, und hatte daraufhin die WERNERSchen Theorien derart erweitert, daß auch die verschiedene Stellung der ionisierbaren, also außerhalb der ersten Sphäre gebundenen Radikale befähigt ist, Stereoisomerie hervorzurufen (vgl. BRIGGS, Journ. Chem. Soc. London 93. 1564; C. 1908. II. 1337 und Journ. Chem. Soc. London 99. 1019; C. 1911. II. 273). Diese Erweiterung auf Grund der wenigen bisher vorliegenden Tatsachen hält Vf. für gewagt. Denn die Konsequenz davon ist, daß weitaus die meisten Salze komplexer SS. in Stereoisomeren auftreten müßten, u. es sei wenig wahrscheinlich, daß diese so zahlreichen Fälle der Beobachtung durch die Chemiker gänzlich entgangen sein sollten. BRIGGS führt als Beispiele für seine Theorie die komplexen Kaliumferrocyanide und Kaliumferricyanide (vgl. LOCKE, EDWARDS, Amer. Chem. Journ. 21. 193. 413; BRIGGS, Journ. Chem. Soc. London 99. 1019; C. 1911. II. 273), die beiden Bariumplatoxycyanide $[\text{Pt}(\text{CN})_4]\text{Ba}\cdot 4\text{aq.}$ von LEVY (vgl. Proc. Cambridge Philos. Soc. 14. 378; C. 1908. I. 1382.) und die beiden Kaliumchlororuthenate von HOWE (vgl. Amer. Chem. Journ. 23. 775) und ANTONI, LUCCHESI (vgl. Gazz. chim. ital. 29. II. 82). Was die angeführten Cyanide betrifft, so wendet Vf. ein, daß es sich in diesem Falle ebensogut um Strukturisomerie (Cyanide und Isocyanide) handeln könne; bei den Ruthenaten sei diese Möglichkeit zwar ausgeschlossen, aber diese seien noch zu wenig untersucht, um bestimmte Schlüsse daraus ziehen zu können. Zum Schluß erklärt Vf., er halte die BRIGGSsche Theorie nicht für unlogisch, sondern nur für den gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse nicht angemessen. Den

Beweis, daß die Verschiedenheit der in den oben angeführten Beispielen enthaltenen Verbb. notwendig auf *Stereoisomerie* beruhen müsse, habe BRIGGS noch nicht erbracht. (Gazz. chim. ital. 42. II. 532—39. 9/11. 1912. Rom. Chem. Inst. der Kgl. Univ.) CZENSNY.

Jouguet, *Über die Stabilität des Gleichgewichtes eines Systems, das in eine für Wärme undurchlässige Hülle eingeschlossen ist.* Es werden die thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen für ein adiabatisches System erörtert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 1493—95. [23/12.* 1912.]) MEYER.

B. Schwetzwow, *Über den Einfluß der Temperatur auf die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen.* Die Größe des Temperaturkoeffizienten der Mehrzahl der

chemischen Rkk., nach der Formel 1. $\gamma = \sqrt{\frac{K_2}{K_1}}$ (K_2 und K_1 die Geschwindigkeitskonstanten, t_2 und t_1 die entsprechenden Temp.) berechnet, schwankt zwischen 2 und 3 und verändert sich stark mit der Temp. Allgemein kann man sagen, daß dieser Temperaturkoeffizient mit steigender Temp. kleiner und mit fallender größer wird. Infolge der Inkonzanz dieses Koeffizienten wurde von J. PLOTNIKOW (Ztschr. f. physik. Ch. 51. 603; C. 1905. I. 1549) für den Temperaturkoeffizienten die Beziehung 2. $\alpha = \frac{\lg K_2 - \lg K_1}{t_2 - t_1}$ abgeleitet und *logarithmische Temperatur-*

konstante benannt. Aus dem Vergleich der Formel 1 und 2 ergibt sich, daß $\lg \gamma = 10 \alpha$ ist, und α wird für dasjenige Temperaturintervall konstant sein, wo auch γ konstant ist. Theoretisch ist jedoch wahrscheinlicher, daß ein konstantes Verhältnis zwischen den Geschwindigkeitskonstanten chemischer Rkk. nicht beim Erwärmen des Systems auf eine bestimmte Anzahl Grade existiert, sondern bei der Veränderung der absoluten Temp. in gewissem Verhältnis. Wird unter dem logarithmischen Temperaturkoeffizienten chemischer Rkk. η der Quotient zwischen den Geschwindigkeitskonstanten der Rkk. bei dem Verhältnis der absoluten Temp. ϱ verstanden, so kann man schreiben: $\eta = \frac{K_{\varrho} T}{K T}$; $\eta = \frac{K_{\varrho^n} T}{K_{\varrho} T} \dots \eta = \frac{K_{\varrho^n} T}{K_{\varrho^{n-1}} T}$ K sind die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bei den entsprechenden Temp.).

Durch Ausmultiplizieren obiger Gleichungen und Radizierung wird $\eta^n = \sqrt[n]{\frac{K_{\varrho^n} T}{K T}}$;

da $\varrho^n = \frac{T_2}{T_1}$ ist, wird $n = \frac{\lg T_2 - \lg T_1}{\lg \varrho}$ und 7. $\eta = \sqrt[n]{\frac{K_2}{K_1}}$, wenn $K_{\varrho^n} T = K_2$ und $K T = K_1$, sowie $\varrho^n T = T_2$ u. $T = T_1$ gesetzt wird. Aus den Gleichungen 1 und 7 kann endlich abgeleitet werden, daß:

$$8. \lg \eta = \frac{\lg \varrho}{10} \cdot \frac{T_2 - T_1}{\lg T_2 - \lg T_1} \cdot \lg \gamma.$$

Letztere Formel gestattet, den logarithmischen Temperaturkoeffizienten zu berechnen, wenn der gewöhnliche bekannt ist. Wie eine einfache Rechnung ergibt, muß beim Konstantbleiben von η der nach Formel 1 berechnete Temperaturkoeffizient mit steigender Temp. wachsen und mit sinkender fallen. Unter der Annahme, daß bei Zimmertemp. der Temperaturkoeffizient der von BODENSTEIN (Ztschr. f. physik. Ch. 30. 113; C. 99. II. 957) bei Temp. zwischen 300—600° untersuchten Zers. des HJ gleich 2 beträgt, berechnet Vf. denselben nach der Formel 8, wobei sich eine sehr gute Übereinstimmung der gefundenen und berech-

neten Werte ergibt. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 44. Physik. Tl. 470—74. Dezember [Mai] 1912. Moskau. Techn. Hochschule. Physik. Lab.) FISCHER.

W. Altberg, *Monomolekulare Ionen in Gasen und eine neue Methode der Messung der Dimensionen von Molekülen*. Die von J. ZELENY (Philos. Magazine 46. 120) zur Best. der Beweglichkeiten der positiven und negativen Gasionen angewandte Methode des Netzkondensators ist vom Vf. auf Veranlassung von LENARD zur Auffindung der beweglichsten Ionen verwendet worden. Die Methode gründet sich auf die Best. derjenigen elektrischen Kraft, welche erforderlich ist, um ein Gasion längs den Kraftlinien, entgegen einem Gasstrom von bestimmter Geschwindigkeit zu treiben. Es gelingt nach dieser Methode, die Beweglichkeit der schnellsten Ionen gleich nach ihrer B., wo dieselben noch nicht zu größeren Komplexen zusammengetreten sind, zu bestimmen. Nach der von LENARD gegebenen Formel kann aus den Beweglichkeiten der Ionen der Radius derselben berechnet werden. Vf. bestimmt die Beweglichkeiten und die *Dimensionen der Ionen für Luft, CO₂, O₂, N₂ und H₂*, wobei folgende Zahlen erhalten wurden:

	Luft	CO ₂	O ₂	N ₂	H ₂
Beweglichkeiten ω · Positive Ionen	7,5	5,7	7,6	7,0	105
in $\frac{\text{cm/sec}^{-1}}{\text{Volt/cm}^{-1}}$ · Negative Ionen	10,1	5,8	10,3	9,5	152

Die aus diesen Zahlen erhaltenen Werte für die Dimensionen der Ionen stimmen mit denjenigen nach anderen Methoden berechneten sehr gut überein. Des weiteren entwickelt Vf. die Formel von LENARD auch für Gasgemische und prüft dieselbe experimentell. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. Physik. Tl. 44. 431 bis 458. Dezember 1912. Heidelberg.) FISCHER.

G. Tammann, *Über die Krystallisationsgeschwindigkeit*. IV. (Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 23. 152. 326; 26. 306; 29. 52; C. 97. II. 249. 827; 98. II. 326; 99. II. 5.) Für alle anderen Werte der K.G. (= Krystallisationsgeschwindigkeit) außer der konstanten maximalen K.G. sind die zugehörigen Temp. an der Krystallisationsgrenze nicht zu ermitteln; sie muß jedenfalls höher als die Temp. der unterkühlten Schmelze sein. Vf. zeigt an Verss. von PICKARDT (Ztschr. f. physik. Ch. 42. 17; C. 1902. II. 1380), daß man den Einfluß von Zusätzen auf die K.G. eines Stoffes als eine Folge der Temperaturerniedrigung an der Krystallisationsgrenze auffassen kann, so daß sich hier also die Möglichkeit ergibt, die wahre Temperaturabhängigkeit zu ermitteln. Bezeichnet T_1 die Gleichgewichtstemp. an der Krystallisationsgrenze (in Ermanglung direkter Bestst. nach den Gesetzen der Gefrierpunkts-erniedrigung zu berechnen), so hat man für die K.G. bei T_1 die Formel:

$$KG_{T_1} = KG_0 e^A \frac{T_1 - T_0}{T_0 T_1}$$

Bei isomorphen Mischungen bestimmt die Temp. an der Krystallisationsgrenze auch die Abhängigkeit der maximalen K.G. von der Zus. der Schmelze. Vf. legt dies an Messungen von BOGOJAWLENSKY und SACHAROW (Protokoll der Naturforschergesellschaft der Univ. Jurgew 15. 197. [1906]) dar und diskutiert die zu erwartenden Erscheinungen. Zuletzt wird die *abnorme Abhängigkeit der Krystallisationsgeschwindigkeit von der Unterkühlung der Schmelze* (VAN BEMMELEN-Festschrift 297; C. 1911. I. 1175) behandelt. (Ztschr. f. physik. Ch. 81. 171—86. 1/11. [31/7.] 1912.) GROSCHUFF.

G. Tammann, *Die Methode der Bestimmung von p-T-Linien zur Feststellung von Zustandsdiagrammen*. Für Temperaturgebiete, in denen es schwierig ist,

dauernd eine konstante Temp. herzustellen (oberhalb 100° und unterhalb 0°), kann man an Stelle der Bestimmung der Gleichgewichtsdrucke bei konstanter Temp. mit Vorteil eine andere Methode verwenden, welche sich auf die gleichzeitige Beobachtung von Druck u. Temp. während der Erwärmung des zu untersuchenden Stoffes gründet. Betreffs der äußeren Bedingungen, denen der Stoff ausgesetzt wird, sind 2 Fälle zu unterscheiden, je nachdem ob der Stoff von einer Hülle konstanten Volumens umgeben ist oder nicht. In letzterem Falle wird sich bei Änderung von p u. T auch das Volumen des Stoffes ändern. Auf Grund der p - T -Linien können die Gleichgewichtskurven (Schmelz- und Umwandlungskurven) konstruiert u. auch die Volumänderung Δv bei konstantem Druck und konstanter Temp. bei der Zustandsänderung abgeleitet, sowie (aus Δv und dT/dp) die Schmelzwärmen bei verschiedenen Drucken berechnet werden. Außer für Einstoff- ist diese Methode auch für Mehrstoffsysteme verwendbar. Hinsichtlich der mathematischen Darlegung muß auf das Original verwiesen werden. (Ztschr. f. physik. Ch. **80**. 743—54. 18/10. [31/7.] 1912.)

GROSCHUFF.

G. Tammann, *Die Bestimmung der Schmelzkurven einiger bei tiefen Temperaturen schmelzender Stoffe*. Die Schmelzkurven niedrig schmelzender Stoffe lassen sich angenähert bestimmen, indem man bei verschiedenen Drucken in fl. Luft abkühlt u. die Erwärmungskurven unter gleichzeitiger Best. der zugehörigen Drucke aufnimmt. Man erfährt hierbei die Druckänderung, welche den Schmelzprozeß begleitet. Nach diesem Verf. an Ä., Methylalkohol, CS_2 ausgeführte Verss. werden ausführlich mitgeteilt u. diskutiert. Gleichungen der Schmelzkurven (ΔT Schmelzpunktserhöhung durch den Druck p) für Äthyläther $156^{\circ} + \Delta T = 156^{\circ} + 0,0134$; für Methylalkohol $178^{\circ} + \Delta T = 178^{\circ} + 0,0060 p$; Schwefelkohlenstoff $160^{\circ} + \Delta T = 160^{\circ} + 0,0160 p$. (Ztschr. f. physik. Chem. **81**. 187—203. 1/11. [31/7.] 1912.)

GROSCHUFF.

Ad. Rakowski, *Zur Lehre von der Adsorption. VII. Die chemische Hysteresis der Stärken*. (Vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **43**. 170; C. **1911**. I. 1478.) Die vorliegende Abhandlung bildet eine unmittelbare Fortsetzung der 1. und 2. Abhandlung des Vf. und enthält die experimentellen Daten für *Arrouroot-Bermuda* und *Reisstärke*, wobei hauptsächlich die zwischen den *Wässerungs-* und *Entwässerungskurven* liegenden Gebiete unters. wurden. Es ergab sich, daß die Kurven dieses zwischenliegenden Gebietes praktisch umkehrbar sind, jedoch nicht auf ihrer ganzen Strecke. Diese Kurven besitzen höchstwahrscheinlich einen komplizierten Charakter, welcher nur dann wird gelöst werden können, wenn es gelingt, ein Kolloid zu finden, bei dem das Gebiet zwischen den Wässerungs- und Entwässerungskurven bedeutend größer sein wird, und wo die Abweichungen der experimentellen Kurven voneinander nicht so großen Fehlern unterliegen. Bei der Unters. der *chemischen Hysteresis* der Stärken stört der Umstand, daß sich Schimmelpilze bilden; diesem versucht Vf. in der Weise abzuhelfen, daß er die Stärke mit 1% HgCl_2 -Lsg. übergießt und nach zwei Stunden zwischen Filtrierpapier abpreßt. Solche Stärke enthielt 0,96% HgCl_2 , welches jedoch auf die studierten Eigenschaften ohne Einfluß ist, wie besondere Verss. zeigen. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **44**. 1722—28. 8/12. 1912; Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **11**. 269—72. Moskau. Zentrales Lab. des Finanzministeriums.)

FISCHER.

H. Merczyng, *Zur Theorie der anomalen elektrischen Dispersion*. Auf Grund der früher ermittelten experimentellen Daten (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau. Reihe A. **1910**. 101; C. **1910**. II. 1355 u. Ann. d. Physik [4] **33**. 1; C. **1910**. II. 85) prüft Vf. die von DRUDE aufgestellte Formel für die *Dispersion im elektrischen Spektrum*. Die erhaltenen numerischen Resultate scheinen den Schluß zu rechtfertigen, daß

bis jetzt bei keiner Fl. der Verlauf der Dispersionskurve unter Annahme nur eines Absorptionsstreifens dargestellt werden kann. Bei dem komplizierten Bau des elektrischen Spektrums ist es zweifelhaft, ob man für Fl. u. feste Körper zu einer einfachen elektrischen Dispersionsformel wird gelangen können, und bei Gasen u. Dämpfen wird der geringe Wert des Brechungsexponenten der experimentellen Bestimmung hinderlich sein. (Ann. der Physik [4] 39. 1059—69. 5/12. [6/8.] 1912.)

FISCHER.

Erik Hägglund, *Über die Hydrolyse in alkoholischen und alkoholisch-wässrigen Lösungen.* (Journ. de Chim. physique 10. 207—40. 10/8. 1912. — C. 1911. II. 825.)

BLOCH.

Karl F. Herzfeld, *Zur Elektrochemie äußerst verdünnter Lösungen, insbesondere radioaktiver Stoffe.* (Vgl. G. v. HEVESY, Physikal. Ztschr. 13. 715; C. 1912. II. 1177.) Die von HEVESY vorgeschlagene Erklärung seiner Befunde nach der Theorie von NERNST läßt sich nach dem Vf. nur durchführen, wenn man statt der NERNST'schen elektrolytischen Spannungsformel eine modifizierte benutzt, die er durch kinetische Betrachtungen plausibel macht. (Physikal. Ztschr. 14. 29—32. 1/1. 1913. [16/11. 1912].)

BYK.

L. S. Bagster und B. Steele, *Elektrolyse in verflüssigtem Schwefeldioxyd.* (Elektrochem. Ztschr. 19. 241—43. Dezember 1912. 282—84. Januar 1913. — C. 1912. I. 1953.)

MEYER.

Jules Roux, *Stokes'sches Gesetz und Ladung des Elektrons.* Vf. untersuchte den Fall kleiner Tropfen von Schwefel in Luft und in mit Schwefel gesättigtem Xylol. Für den Koeffizienten A des nach MILLIKAN u. CUNNINGHAM korrigierten Gesetzes von STOKES wurde der Wert 1,64 gefunden, was darauf schließen läßt, daß die Stöße der Gasmoleküle auf die fallenden Schwefeltröpfchen elastisch sind. Die Anwendung dieser Messungsergebnisse auf Verss. zur Ermittlung der Elementarladung auf Schwefeltröpfchen ergab für e den Wert $4,17 \cdot 10^{-10}$. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 1490—93. [23/12.* 1912].)

BUGGE.

Jean Bielecki und Victor Henri, *Quantitative Untersuchung der Absorption der ultravioletten Strahlen durch Fettsäuren und ihre isomeren Ester.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2819; C. 1912. II. 1891.) Untersucht wurden wss. und alkoh. Lsgg. folgender Substanzen: Essigsäure, Methylformiat; Propionsäure, Äthylformiat; n. Buttersäure, Propylformiat; Äthylacetat, Methylpropionat; Propylacetat, Äthylpropionat, n. Methylbutyrat; Butylacetat, n. Äthylbutyrat, Methylvalerat. Es zeigte sich, daß das Absorptionsspektrum für die SS. und die isomeren Ester verschieden ist. Die Absorption hängt von der Konstitution des Moleküls ab. Je komplexer das Mol. durch Eintritt von CH_2 -Gruppen wird, um so mehr nimmt die Absorption zu. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 1617—20. [30/12.* 1912].)

BUGGE.

P. Walden, *Über die Dielektrizitätskonstanten gelöster Salze.* II. Teil. (Vgl. I., Bull. Acad. St. Pétersbourg 1912. 305; C. 1912. I. 1957.) Fortsetzend seine Unters. über die DEE. gelöster Salze werden nunmehr weitere Solvenzien: Methylenchlorid, CH_2Cl_2 , und Ameisensäureäthylester, HCOOC_2H_5 , erforscht, insofern als das früher untersuchte Lösungsmittel Chloroform einen vereinzelt Fall darstellen könnte u. Erscheinungen darbietet, welche vielleicht in anderen Solvenzien nicht wiederkehren. Die beiden Solvenzien CH_2Cl_2 und HCOOC_2H_5 besitzen die DEE. 8,3 u. 8,2 und lassen meßbare Ionenspaltungen der gelösten Salze erkennen. Die in CH_2Cl_2 benutzten Verdünnungen sind nahezu doppelt so groß als die in CHCl_3 angewandten. Es liegt dies daran, daß die spezifischen Leitfähigkeiten in

CH_2Cl_2 weit größer sind als in CHCl_3 . In beiden Fällen mußten die Salzlösungen so weit verdünnt werden, daß die spezifische Leitfähigkeit: $k = 1 \times 10^{-4}$ bis 5×10^{-4} betrug, anderenfalls waren die Ablesungen der DE. unmöglich, schwankend oder mehrere Punkte aufweisend. In der Tabelle I. sind die für CH_2Cl_2 als Solvens erhaltenen Werte der DE. der Salze, wie sie sich nach den Formeln von PHILIPP, BOUTY und SILBERSTEIN ergeben, zusammengestellt:

Tabelle I.

Gelöste Salze.	Verdünnung ν	Konzentration c	Direkt abgelesener Wert der DE. K .	Berechnete DEE.			
				$\sqrt{k_1 - 1}$	Nach PHILIPP	Nach BOUTY	Nach SILBERSTEIN
CH_2Cl_2 als Solvens	—	—	8,3	1,414	(8,3)	(8,3)	(8,3)
$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Cl}$	20	0,827	10,15	38,2	1790	310	248
$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Br}$	20	1,05	9,9	26,7	1450	210	220
$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{J}$	50	0,514	9,35	35,8	3250	280	330
$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NO}_3$	20	0,96	9,9	29,0	1200	230	200
$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_7)_4\text{NO}_3$	20	1,24	10,5	30,4	1100	240	190
$\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{HCl}$	10	1,095	8,7	7,7	82	57	45
$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{HCl}$	10	1,375	9,5	18,3	423	143	116
$\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{HNO}_3$	5	2,72	9,1	6,4	71	47	41
$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_5(\text{NO}_2)_3\text{OH}$	10	3,14	9,5	7,8	77	59	45
$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{HNO}_3$	10	1,64	10,0	18,0	425	146	125
$\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{HBr}$	5	3,08	8,7	—	—	25,5	—
$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{HBr}$	10	1,82	10,3	—	—	154	—
$\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{HJ}$	5	4,02	9,0	—	—	32	—
$\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{HBr}$	5	3,76	8,8	—	—	26	—
$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{HBr}$	10	2,02	10,1	—	—	128	—

Aus den direkt beobachteten Werten für die DEE. der Lsgg. ergibt sich, daß bei CH_2Cl_2 , ähnlich wie bei CHCl_3 , das Auflösen der Salze eine deutliche Zunahme der eigenen DE. des Solvens bedingt.

Die berechneten DEE. der Salze erreichen nach allen drei Formeln meist sehr erhebliche Zahlenwerte, und hier sind die nach der PHILIPPSchen Formel ermittelten Werte die größten. Die Werte der DEE. in CH_2Cl_2 sind durchweg größer als für dasselbe Salz in CHCl_3 . Diese letztere Erscheinung wird dahin gedeutet, daß in CH_2Cl_2 -Lsg. der betreffende Elektrolyt eine größere Ionenzahl abdissoziiert hat als in CHCl_3 , und die aus dem Salz gebildeten Ionen vermögen die DE. der Lsg. zu erhöhen und damit die dissoziierende Kraft des Lösungsmittels zu steigern. Außerdem unterscheidet sich die CH_2Cl_2 -Lsg. eines Salzes von derjenigen in CHCl_3 dadurch, daß im ersteren eine erhebliche Depolymerisation des Salzes stattfindet, bei Tetraäthylammoniumchlorid, z. B. $\text{M}_4 \rightarrow \text{M}_2$, wodurch gleichfalls eine Vergrößerung der DE. erfolgen kann. Indem Vf. durch Rechnung die spezifischen und molaren DEE. $\frac{\sqrt{k} - 1}{d}$, bzw. $\frac{(\sqrt{k} - 1)M}{d}$ der Salzkomponente

(die Meistzahl der untersuchten Salze wird erhalten durch Anlagerung des Alkylhalogenids RX an das Amin) ermittelt und mit den an den Salzen experimentell bestimmten Werten vergleicht, gelangt er zu dem Schluß, daß: „Der chemische Vorgang der Salzbildung durch Zusammenlagerung zweier Neutralteile sich physikalisch in einer Umformung der dielektrischen Eigenschaften der Komponenten äußert, wobei das neugebildete Prod. (Salz) eine sehr bedeutend erhöhte DE. aufweist. Diese Steigerung wächst von Di- zu Tri- zu Tetraalkylammoniumsalzen (etwa im Verhältnis von 1 : 2 : 3). Die Salzbildungsrrk. verlaufen in dem Sinne,

daß aus den gegebenen Stoffen neue mit wesentlich größeren DEE. gebildet werden.“ Ferner wird darauf hingewiesen, daß der Bruchteil x des Gesamtvolumens, welches von den gelösten Molekeln des Salzes wirklich eingenommen ist, und der sich aus der CLAUDIUS-MOSOTTISCHEN Gleichung:

$$\frac{Mx}{d} = \frac{K-1}{K+2} \frac{M}{d}$$

(M = Mol.-Gew.; d = Dichte; K = DE.) ergibt, für die besten Elektrolyte (Salze) praktisch gleich eins ist oder, der Einheit sich nähert. Bei diesen Stoffen fällt das scheinbare Molekularvolumen mit dem dielektrisch ausgewerteten zusammen, d. h. das Gesamtvolumen ist tatsächlich von den Molekeln ausgefüllt.

Für das Äthylformiat als Solvens wurden folgende DEE. der gelösten Salze erhalten:

Tabelle II.

Gelöstes Salz	Verdünnung v	Konzentration c	Direkt abgelesener Wert der DE.	Berechnet			
				$\sqrt{k-1}$ d_1	Nach PHILIPP	Nach BOUTY	Nach SILBERSTEIN
HCOOC ₂ H ₅ als Solvens .	—	—	8,2	2,048	(8,2)	(8,2)	—
N(C ₂ H ₅) ₄ Br	20	1,05	9,9	29,0	1700	156	237
HN(C ₂ H ₅) ₂ HNO ₃	7,5	1,813	8,7	6,8	79	33	42
N(C ₂ H ₅) ₄ HNO ₃	10	1,64	9,7	17,3	395	92	109
NaJ	10	1,50	9,9	20,8	5595	110	434
LiBr	10	0,87	9,1	19,6	4760	100	390
CaJ ₂	10	2,94	9,2	7,8	1540	40	210
HgCl ₂	10	2,71	8,5	2,9	490	19	108

Das allgemeine Ergebnis der Unterss. in Äthylformiat läßt sich dahin zusammenfassen, daß dieses Solvens hinsichtlich der Änderung der DE. durch aufgelöste Elektrolyte sich analog dem CH₂Cl₂ verhält: durchweg bewirken die gelösten Salze eine Erhöhung der DE. des HCOOC₂H₅. Die anorganischen binären Metallsalze weisen untereinander sehr merklliche Unterschiede hinsichtlich ihrer DEE. auf.

Dielektrizitätskonstanten in stark ionisierenden Solvenzien. Aus den Unterss. an den Lösungsmitteln CHCl₃, CH₂Cl₂ u. HCOOC₂H₅ ergab sich, daß die DEE. der gel. Salze mit zunehmender ionenspaltender Tendenz des Solvens zunehmen, und es mußte erwartet werden, daß bei der Verwendung von stark ionisierenden Medien — Ketonen, Nitrilen u. W. — die DE. des in ihnen gel. Salzes noch weitere Steigerung ihres Wertes erfahren würde. Es wurde gefunden für 1. *Aceton als Solvens: Phenylmethyllummoniumbromid*, (C₆H₅)(CH₃)NH₂Br; $c = 0,94$; DE. = 21,5; berechnet nach BOUTY 114. *Diäthylammoniumbromid*, (C₂H₅)₂NH₂Br; $c = 0,385$; DE. = 21,3; berechnet nach BOUTY 204. — 2. *Acetylaceton als Solvens: Tetraäthylammoniumjodid*, N(C₂H₅)₄J; $c = 0,257$; DE. = 27,2; berechnet nach BOUTY 482. — 3. *Propionitril C₃H₇CN als Solvens: Tetraäthylammoniumjodid*; $c = 0,129$; DE. = 27,3; berechnet nach BOUTY 512. — 4. *Acetonitril CH₃CN als Solvens: Tetraäthylammoniumjodid*; $c = 0,129$; DE. = 37,5; berechnet nach BOUTY 738. Auch in diesen 4 Lösungsmitteln mit steigender DE. = 20,4, 26,0, 26,5 und 36,3 ergab sich eine meßbare Steigerung der DE. infolge des aufgelösten Salzes.

Indem Vf. nach den Angaben von SMALE und NERNST (Ann. der Physik [3] 60. 627) die DEE. der gel. drei typischen Elektrolyten KCl, CuSO₄ und HCl in W. berechnet, findet er die höchsten Werte für die DEE. der Salze. Ganz allgemein läßt sich sagen, daß die B. von Ionen rückwärts die Ionisierungstendenz

des Salzes (bezw. die DE. desselben) und den elektrolytischen Dissoziationsgrad steigert.

Unter Zugrundelegung der Steigerung der DE. u. damit der Ionisierungskraft der Medien beim Auflösen von Elektrolyten wird zum Schluß darauf hingewiesen, daß gewisse Anomalien der Lsgg. mit dieser neuen Erscheinung verknüpft werden können. Insbesondere wird dargelegt, daß bei der Deutung der Abweichungen vom Massenwirkungsgesetz (OSTWALDS Verdünnungsgesetz), der Rolle der Neutral-salze, der Abweichungen der in schwachen Ionisierungsmitteln gel. Salze von den Forderungen der ARRHENIUSschen Theorie usw. jene Ursachen in Betracht zu ziehen sind, da sie neben den bisher bekannten u. beachteten Faktoren den Grad der elektrolytischen Dissoziation nicht unwesentlich verschieben. (Bull. Acad. St. Pétersbourg 1912. 1055—86. 15/12. [20/11.] 1912. Riga. Polytechn. Inst. Physikal.-chem Lab.) FISCHER.

M. Wrewski, *Über die Zusammensetzung und den Dampfdruck von Lösungen. VI. Über die Regel von Duhem-Margules* (vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 1446; C. 1912. I. 391 und früher). An der Hand des früher ermittelten experimentellen Materials prüft Vf. die von DUHEM und MARGULES aufgestellte Regel für das Verhältnis der *partiellen Dampfdrucke binärer Flüssigkeitsgemische*. Die Berechnung der theoretischen Isothermen geschah nach der von BOSE (Physikal. Ztschr. 8. 353; C. 1907. II. 119) angegebenen Methode. Für die Flüssigkeitsgemische: *Methylalkohol-W.; A.-W.; Propylalkohol-W.* ergab sich eine sehr gute Übereinstimmung der experimentell gefundenen und berechneten Partialdampfdrucke, die Differenzen übersteigen nicht einige mm. In den genannten Alkohol-W.-Gemischen mit 20—100% A. gilt die DUHEM-MARGULESsche Regel vollständig.

Zum Schluß gibt Vf. eine kurze Zusammenfassung seiner Arbeit über die Dampfdrucke von Lsgg., welche lautet: 1. Die Verschiebung des Gleichgewichtes zwischen der Lsg. zweier Fl. und ihrem gesättigten Dampfe unter dem Einfluß der Temp. bei konstantem Volumen, ist durch das Gesetz von LE CHATELIER-VANT HOFF geregelt, welches Vf. folgend formuliert: „In allen Fällen des Gleichgewichtes zwischen den Phasen variabler Zus. eines Systemes bewirkt eine Erwärmung bei konstantem Volumen in derjenigen Phase, welche unter Wärmeabsorption sich bildet, die Erhöhung der Konzentration derjenigen Komponente, deren Übergang am meisten Wärme absorbiert.“ 2. Ausgehend von der KIRCHHOFFSchen Theorie kann man die Veränderung der Zus. des Dampfes unter dem Einfluß der Temp. als das Resultat der gleichzeitigen Wrkg. zweier Faktoren: einer physikalisch-mechanischen u. physikalisch-chemischen betrachten. In jedem System, welches unter Wärmeabsorption oder Wärmeabgabe entsteht, ist je ein Gebiet vorhanden, innerhalb welchem beide Faktoren parallel oder entgegengesetzt wirken. Die Grenze beider Gebiete bildet eine Lsg., die dem Maximum oder Minimum der Bildungswärme der Lsg. entspricht. 3. Die Richtung, in welcher eine Veränderung der Zus. des Dampfes, unter dem Einfluß der Temp., stattfindet, bleibt bei allen Konzentrationen der Lsg. konstant, wenn im Gebiet der entgegengesetzten Wrkg. beider Faktoren die Größe des physikalisch-mechanischen Faktors überwiegt. 4. Bei der Veränderung der Temp. von Lsgg., welche ohne Wärmeeffekt entstehen, geschieht die Veränderung der Zus. des Dampfes nur unter der Wrkg. des physikalisch-mechanischen Faktors und wird durch dasselbe Gesetz geregelt, wie die Veränderung der Zus. des Dampfes eines mechanischen Gemenges. 5. Bei der Veränderung der Temp. von Lsgg., deren Dampfdruckkurve ein Maximum aufweist, verändert sich die Zus. der Dämpfe und der konstant-siedenden Mischung in derselben Richtung. 6. Besitzt die unter 5. genannte Kurve ein Minimum, so verändern sich die Zus. des Dampfes der Lsgg. und der konstant siedenden Gemische

in entgegengesetzten Richtungen. (Journ. Russ. Physik.-Chem. Ges. 44. 1739—47. 8/12. 1912. St. Petersburg.)

FISCHER.

R. S. Willows, *Der photoelektrische Effekt einiger Verbindungen*. Bezugnehmend auf eine Arbeit von HUGHES (vgl. Philos. Magazine [6] 24. 380; C. 1912. II. 1516) weist der Vf. darauf hin, daß er schon früher zusammen mit GARRETT gefunden hat, daß die *Halogenverbb. des Zinks* beim Erhitzen auf ca. 300° beträchtliche Mengen positiver und negativer Ionen emittieren. Die Ionenemission dieser Salze ist schon bei gewöhnlicher Temp. zu konstatieren, vorausgesetzt, daß die Salze feucht sind; bei Ausschluß von Feuchtigkeit ist selbst dann kein Strom zu beobachten, wenn das Salz auf 360° erhitzt wird. (Philos. Magazine [6] 24. 891—92. Dez. 1912. CASS Inst. E. C.)

BUGGE.

Guillaume de Fontenay, *Einwirkung der Tinten auf die photographische Platte*. Läßt man ein beschriebenes Blatt Papier im Dunkeln eine Zeitlang in Berührung mit der Emulsionsschicht einer *photographischen Platte*, so zeigt die Platte nach dem Entwickeln eine mehr oder weniger vollständige Reproduktion der Schriftzüge. Je nach der Zus. der Schreibtinte erhält man Positive oder Negative; manche typographischen Tinten sind unwirksam. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 1610—12. [30/12.* 1912.]

BUGGE.

H. Starke und **J. Herweg**, *Magnetische Drehung und inverser Zeemaneffekt in Quecksilberdampf*. Nach RIGHI hellt sich eine durch gekreuzte Nikols betrachtete Na-Flamme beim Einschalten eines Magnetfeldes stark auf infolge der starken anomalen Drehung der Polarisationssebene in unmittelbarer Nähe der D-Linien. Die gleiche Erscheinung beobachten Vf. an sämtlichen Linien, mit Ausnahme der gelben, des in einer Niederdruckbogenlampe leuchtenden Hg-Dampfes. Hier hat das Phänomen seinen Sitz in den Absorptionslinien selbst. Der magnetische Effekt wurde sehr deutlich auch an den Trabanten der grünen Linie beobachtet. Die grüne Hg-Linie und ihre Trabanten zeigen ausgezeichnete Linienumkehr, während bei den gelben Linien eine solche nicht beobachtet werden konnte. Die gelbe Emission einer Hg-Bogenlampe wächst mit steigender Belastung stärker als die grüne und blaue Emission. (Physikal. Ztschr. 14. 1—5. 1/1. 1913. [Nov. 1912.] Greifswald. Physikal. Inst. d. Univ.)

BYK.

L. Gay, *Zur Kenntnis des Ausdehnungsbestrebens*. (Journ. de Chim. physique 10. 197—206. 10/8. 1912. [28/6. 1911]. — C. 1911. II. 1764.)

MEYER.

Jacques Duclaux, *Die Polymerisation der Stoffe bei tiefer Temperatur*. Die Abnahme der spezifischen Wärme der festen Stoffe mit sinkenden Temp. hatte Vf. früher (S. 93) durch eine fortschreitende Polymerisation zu erklären gesucht. Zur Unterstützung dieser Annahme wird nun folgende Beziehung herangezogen. Ebenso wie das Verhältnis der molekularen Verdampfungswärme zur Siedetemp. nach PICTET-TROUTON eine Konstante ist, bildet auch das Verhältnis der Dissoziationswärme zur Dissoziationstemp. bei verschiedenen Stoffen einen konstanten Quotienten, der der TROUTONschen Konstanten so auffallend nahe liegt. Demnach scheint die PICTET-TROUTONsche Konstante universelle Bedeutung zu haben und dürfte sich bei allen Vorgängen wiederfinden, bei denen eine Wärmemenge Q pro Mol bei der absoluten Temp. T umgesetzt wird. Zu einem ähnlichen Wert wird man nun auch gelangen, wenn man nicht mehr bei konstanter Temp., sondern in einem Temperaturintervall bei konstantem Volumen arbeitet. Liegt die untere

Grenze dieses Temperaturintervalles beim absoluten Nullpunkte, so wird $\int_0^T \frac{dQ}{T} =$

2.21 = 42. Diese Beziehung wird nun auf die Polymerisation der festen Stoffe angewendet. Die Wärmemenge dQ , die zur Aufhebung der Polymerisierung erfordert wird, ist gleich der spezifischen Wärme, also $dQ = c \cdot dT$, so daß sich ergibt

$\int_0^T c \frac{dT}{T} = 42$. Die experimentelle Prüfung dieser Beziehung an zehn Elementen

ergab für das Intervall vom absoluten Nullpunkte bis zum Siedepunkte für $\int_0^T c \frac{dT}{T}$

Werte, die etwas größer als 42 waren. Nur Kohlenstoff und Schwefel lieferten geringere Werte, doch lassen sich diese Ausnahmen erklären. Es scheint, als ob die vorliegenden Ausführungen eine recht solide Basis für die Theorie der Polymerisation fester Stoffe bilden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 1509—11. [23/12. 1912.])
MEYER.

A. Magnus, *Messungen spezifischer Wärmen fester Körper bei hohen Temperaturen*. Vf. verwendet das von NERNST und LINDEMANN (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1910. 247; C. 1910. I. 1411) für tiefe Temp. benutzte Kupfercalorimeter für höhere Temp. bis zu 750°. Die Kapazität seines App. ist 50-mal so groß wie die desjenigen der genannten Autoren. Zur Erwärmung u. Temperaturmessung dienten die in einer früheren Mitteilung des Vfs. (Ann. d. Physik [4] 31. 597; C. 1910. I. 1102) beschriebenen Apparate. Die Calorimetertemp. war im allgemeinen Zimmertemp.; die Anfangstemp. der erwärmten Substanz schwankte zwischen 99 u. 767°. Untersucht wurden: *Bergkrystall, amorphe Kieselsäure, Magnesiumoxyd, Calciumoxyd, Calciumcarbonat* (in einem verlöteten Ag-Gefäß zur Verhinderung der Dissoziation), *Zinkoxyd, Bleioxyd, Natriumchlorid, Natriumbromid, Kaliumchlorid, Kaliumbromid*. Nach einer Formel von NERNST u. LINDEMANN (Ztschr. f. Elektrochem. 17. 816; C. 1911. II. 1304) ist $C_p = C_v + C_p^3 TA$, wo $A = 2,7 \cdot 10^{-5}$, für NaCl zu setzen. Die Übereinstimmung mit den vom Vf. gefundenen Werten ist ausgezeichnet. Für KCl und KBr dagegen muß statt der theoretisch aus Ausdehnungskoeffizient, Atomvolumen und Kompressibilität bestehenden Konstanten eine empirische gesetzt werden, um Übereinstimmung zu erzielen. Die Messungen sind in Kurven zusammengefaßt, welche die spezifische Wärme als Funktion der Temp. darstellen. (Physikal. Ztschr. 14. 5—11. 1/1. 1913. [25/11. 1912.] Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.)
BYK.

M. Born und Th. v. Kármán, *Zur Theorie der spezifischen Wärmen*. Statt des Energieinhaltes der Atomschwingungen betrachten Vff. denjenigen der Hauptschwingungen eines Krystalles als maßgebend für die spezifische Wärme. Die Hauptschwingungen niedrigster Frequenz sind nichts anderes wie die gewöhnlichen elastischen Schwingungen, die höchsten Schwingungszahlen fallen in den Frequenzbereich des ultraroten Lichtes. Die Eigenschwingungen des molekularen Punktgitters ermitteln sie mit Hilfe eines Satzes, wonach in gleiche Phasenbereiche $\Delta \varphi$, $\Delta \psi$, $\Delta \chi$ die gleiche Anzahl von Eigenschwingungen fällt; dabei bedeuten φ , ψ , χ die Pasendifferenz je zweier in den drei Achsenrichtungen benachbarter Moleküle. Hiermit leiten sie für den Energieinhalt der Volumeinheit bei tiefen Temp. die Formel ab:

$$U = \frac{3}{2} \frac{48 \pi h}{c_m^3} \left(\frac{k T}{h} \right)^4 \alpha. \quad (1)$$

Darin bedeuten h und k die Konstanten der PLANCKSchen Strahlungsformel, α eine Konstante c_m einen Mittelwert der Fortpflanzungsgeschwindigkeiten für die verschiedenen Hauptschwingungen. Für die Atomwärme folgt aus (1):

$$C_v = 2,74 \cdot 10^{10} \frac{m}{\rho} \left(\frac{T}{c_m} \right)^3, \quad (2)$$

wobei m das At.-Gew., ρ die D. darstellt. c_m kann aus den Elastizitätskonstanten der betreffenden Substanz als mittlere Schallgeschwindigkeit berechnet werden. Die Prüfung von (2) an Beobachtungen von NERNST über spezifische Wärmen von Al und Cu bei 23,5 bis 35,1 absol. zeigt die Richtigkeit der Formel in der Nähe des absol. Nullpunktes. Bei Ag und Pb ist die Übereinstimmung schlechter. Für Steinsalz und Sylvin, wo die Berechnung von c_m größere Schwierigkeiten macht, ist der Anschluß der berechneten an die gefundenen Werte der spezifischen Wärme sehr befriedigend. Für höhere Temp. sind die Formeln nicht brauchbar, weil dann die molekulare Dispersion zu berücksichtigen ist. (Physikal. Ztschr. 14. 15 bis 19. 1/1. 1913. [29/11. 1912.]) BYK.

K. Jablczynski und S. Przemyski, Über die Vorgänge in heterogenen Systemen.

I. Die Verdampfungsgeschwindigkeit des Wassers und der wässrigen Lösungen. Da die Verdampfung von Fl. gewisse Ähnlichkeit mit der Auflösung fester Stoffe hat, kann man annehmen, daß auch die Geschwindigkeit der Verdampfung auf Diffusionserscheinungen zurückzuführen ist. Läßt man einen Luftstrom über eine Fl. hinwegstreichen, so wird sich auf der Fl. eine ruhende Gasschicht vor der sehr kleinen Dicke δ bilden, durch welche der Fl.-Dampf hindurchdiffundieren muß. Dann tritt der Dampf in den bewegten Gasstrom ein, wobei zu berücksichtigen ist, daß er sich beim Vorwärtsbewegen immer mehr mit Dampf sättigt. Unter Berücksichtigung dieser beiden getrennt zu haltenden Erscheinungen erhält man die Gleichung $\ln \frac{p_0}{p_0 - p} = k m \frac{x \cdot x}{V \cdot \delta}$, in der k den Diffusionskoeffizienten des

Dampfes in das Gas bedeutet, $x \cdot x$ die Oberfläche der Fl., V das Volumen des Gases, p_0 die Tension des Dampfes bei der Versuchstemp. und p den wirklich gemessenen Partialdruck bedeutet. m ist ein Bruch unbekannter Größe, der daher rührt, daß die Diffusion des Dampfes auch gegen die Richtung des Gases stattfindet.

Zur experimentellen Prüfung dieser Anschauungen wurde ein trockener Luftstrom bei 25° über W. geleitet. Die bei bestimmten Geschwindigkeiten mitgeführten Dampfmengen wurden in Chlorcalciumröhren aufgefangen und gewogen. Bei der Unters. einer Beziehung zwischen der Geschwindigkeit des Gasstromes und der Verdampfung ergab sich, daß nicht die DE HEENSsche Gleichung $S = H \cdot \sqrt{V}$ erfüllt war, wo S die in der Zeiteinheit verdampfte Wassermenge und K eine Konstante ist, sondern die Gleichung $\sqrt{V} \cdot \log \frac{p_0}{p_0 - p} = K$.

Der Einfluß des Druckes P des Gases auf die Verdampfungsgeschwindigkeit wird durch die Gleichung $\log \frac{c_0}{c_0 - c_1} : \log \frac{c_0}{c_0 - c_2} = \left(\frac{P_1}{P_2} \right)^m$ wiedergegeben, woraus sich dann m berechnen läßt. Aus den Versuchsergebnissen ergab sich $m = 0,488$.

Der Einfluß der Temperatur bei gleichen Versuchsbedingungen wird durch die Gleichung $\log \frac{c_0}{c_0 - c_1} : \log \frac{c_0'}{c_0' - c_1'} = \left(\frac{T_0 + t_1}{T_0 + t_2} \right)^{1,774 m}$ wiedergegeben. Hier ergab sich m im Mittel $m = 0,49$.

Im Wasserstoff verdampft W. um ungefähr 10% schneller als in Luft, so daß die Annahme bestätigt wird, daß die Verdampfung eine Diffusionserscheinung ist. — Durch starkes Rühren der Fl. wird die Dicke der anliegenden Gasschicht ver-

mindert, so daß dann die Verdampfung schneller erfolgen muß. — Das Verhältnis der Geschwindigkeit der Verdampfung von Lsgg. und Lösungsmitteln muß proportional dem Verhältnis der Tensionen der beiden Fl. sein. Auch dieses konnte experimentell bestätigt werden. — Zum Schluß wird noch die Rührung des Gasstromes in Betracht gezogen. (Journ. de Chim. physique 10. 241—70. 10/8. 1912. Lab. d. Physik d. Univ. Freiburg [Schweiz].) MEYER.

K. Jablczynski und S. Przemyski, *Die Vorgänge in heterogenen Systemen. II. Die Absorptionsgeschwindigkeit von Kohlendioxyd, das durch einen Luftstrom verdünnt ist, durch Kalilauge.* (Vgl. vorst. Ref.) Die Absorption des Kohlendioxyds aus einem Luftstrom durch Kalilauge ist ein Vorgang, der in umgekehrter Richtung wie die Verdampfung verläuft und daher ganz analog behandelt werden kann. CHR. BOHR und JUL. MEYER (Ztschr. f. Elektrochem. 15. 249; C. 1909. I. 1751) haben reines CO_2 durch W. absorbiert, so daß hier die Diffusion in der Gasschicht fortfiel.

Zur experimentellen Prüfung der entwickelten Gleichungen, die den im vorstehenden Referat abgeleiteten Formeln ganz analog sind, wurde ein CO_2 -haltiger Luftstrom bei konstanter Temp. über Kalilauge geleitet. Der CO_2 -Gehalt wurde vor und nach der Absorption bestimmt, so daß die Partialdrucke p gegeben waren. Es wurde der Einfluß der Konzentration der Lauge, des Kohlendioxyds im Luftstrom, der Geschwindigkeit des Luftstromes und der Rührung der Lauge untersucht und im Einklang mit den entwickelten Gleichungen gefunden, so daß man auch die Absorption von CO_2 durch Fl. als einen Diffusionsvorgang betrachten muß. (Journ. de Chim. physique 10. 271—88. 10/8. 1912. Lab. der Physik an der Univ. Freiburg [Schweiz].) MEYER.

Anorganische Chemie.

Georges Lemoine, *Zersetzungsgeschwindigkeit des Wasserstoffsperoxyds unter dem Einfluß der Wärme.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 5—12. — C. 1912. II. 682.) MEYER.

J. B. Thompson, *Über die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff in Gegenwart erhitzten Platins und erhitzter Kohle.* Vf. vermutet im Anschluß an KIRKBY (Philos. Magazine [6] 10. 467; C. 1905. II. 1311), daß bei der Vereinigung von H_2 und O_2 am erhitzten Pt die Elektronenemission desselben eine Rolle spielt. Um dies zu prüfen, wird getrocknetes Knallgas in eine Röhre eingeführt, in der sich ein elektrisch heizbarer Pt-Draht als Kathode einem Metallzylinder gegenüber befindet, der mit einem Elektrometer leitend verbunden ist. Die Vereinigung der Gase wird manometrisch verfolgt. Die Temp. des Drahtes wird nicht gemessen, sondern nur durch seinen Widerstand charakterisiert. Die Aufladung des Elektrometers geht bei einem bestimmten Widerstande (Temp.) des Drahtes plötzlich in die Höhe, u. in dem gleichen Temperaturgebiet erfolgt die Explosion. Vf. schließt hieraus auf die Richtigkeit seiner Ausgangsvorstellung. Das gleiche Resultat ergibt sich auch bei *Knallgasverbrennung* an h. Kohle. Die Quelle der Kathodenstrahlen ist für die Vereinigung von H_2 und O_2 nur von geringer Bedeutung. In der Tat läßt sie sich auch durch ionisierende Röntgenstrahlen herbeiführen. (Physikal. Ztschr. 14. 11—15. 1/1. 1913. [25/11. 1912.] Newcastle-on-Tyne. Physikal. Inst. d. ARMSTRONG-College.) BYK.

Auguste Piccard, *Die Konstitution des Wassers und die thermische Änderung seiner Magnetisierung.* (Vgl. WEISS, PICCARD, S. 501.) Der auf die Masseneinheit

bezogene Koeffizient des Diamagnetismus des Wassers nimmt mit der Temp. zu und scheint nahe bei 100° einen konstanten Wert $0,7228 \cdot 10^{-6}$ zu erreichen, der um $0,75\%$ größer ist als der bei 0° beobachtete Wert ($0,7174 \cdot 10^{-6}$). Da im allgemeinen jeder Körper einen konstanten Diamagnetismus zeigt, solange er seinen Zustand nicht ändert, nimmt der Vf. an, daß das W. bei gewöhnlicher Temp. aus zwei verschiedenen, im Gleichgewicht miteinander befindlichen Substanzen besteht. Die Gesamtheit der volumetrischen und magnetischen Eigenschaften des W. kann, wie im einzelnen gezeigt wird, auf Grund der Hypothese erklärt werden, daß das W. zwischen 0 und 100° in abnehmender Menge eine Substanz enthält, welche dieselbe D. und dieselbe Magnetisierung besitzt wie das Eis. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 1497—99. [23/12.* 1912.])

BUGGE.

Ph. A. Guye, J. Kovacz und E. Wourtzel, *Untersuchungen über die Dichte der atmosphärischen Luft in Genf im Februar, März und April 1910.* (Journ. de Chim. physique 10. 332—50. 10/8. [Mai] 1912. Genf. Lab. für physik. Chemie der Univ. — C. 1912. II. 318.)

MEYER.

J. A. Muller, *Über die Art der Ionisation der Schwefelsäure in sehr verdünnter wässriger Lösung.* Die Schwefelsäure kann bei der elektrolytischen Dissoziation entweder ein SO_4'' - oder ein HSO_4' -Ion liefern. Im letzteren Falle liefert das Massenwirkungsgesetz für sehr verd. Lsgg. die Gleichung: $\frac{\alpha^2}{v(1-\alpha)} = K_\infty$, wo α der Dissoziationsgrad bei dem molekularen Lösungsvolumen v u. K_∞ die Gleichgewichtskonstante bei unendlicher Verdünnung ist. Die Dissoziationskonstante ändert sich mit dem Volumen v , so daß $K_v = f(v)$ gesetzt werden kann. Vf. findet nun, daß $(K_v - K_\infty)(v + \mu) = \lambda$ ist, wo μ und λ Konstanten sind. Die Abhängigkeit von K_∞ von der Temp. wird durch die Gleichung:

$$\ln K_\infty = 28,8722 - 0,189\,883\,T + 0,000\,266\,33\,T^2$$

ausgedrückt, woraus folgt:

$$\frac{d \ln K_\infty}{dT} = 0,000\,532\,66\,T - 0,189\,88.$$

Nun ist der Dissoziationsgrad α mit dem Volumen v durch die Gleichung: $(1-\alpha)(v+\alpha) = b$ verbunden, wo a und b Konstanten sind. Bezeichnet ferner δ die Verdünnungswärme der Schwefelsäure beim Volumen v und ω den Grenzwert von δ für $v = \infty$, so ist $(\omega - \delta)(v + \gamma) = \beta$, wo β und γ wiederum Konstanten sind. Aus diesen beiden Beziehungen folgt: $\frac{d\delta}{d\alpha} = \left(\frac{v+a}{v+\gamma}\right)^2$. Für unendliche

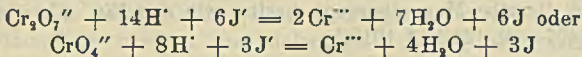
Verdünnung wird $\frac{d\delta}{d\alpha}$ gleich der Ionisationswärme q , so daß sich ergibt $q = \frac{\beta}{b}$, u. diese Ionisationswärme entspricht der Dissoziation $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{HSO}_4' + \text{H}'$.

Denn der mit Hilfe von β und b berechnete Wert von $-\frac{q}{2T^2}$ entspricht für die absol. Temp. 299 und 311° sehr angenähert den berechneten Werten von $\frac{d \ln K_\infty}{dT}$, wie dies nach der Gleichung: $\frac{d \ln K_\infty}{dT} = -\frac{q}{2T^2}$ erforderlich ist. Für 287° fallen die beiden Werte allerdings bedenklich auseinander.

Aus dieser Übereinstimmung zieht Vf. den Schluß, daß die Schwefelsäure nach der Gleichung: $\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{HSO}_4' + \text{H}'$ dissoziiert, nicht aber nach: $\text{H}_2\text{SO}_4 =$

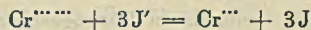
$\text{SO}_4'' + 2\text{H}'$, deren Gleichgewichtsbedingung die Form: $\frac{4\alpha^2}{v^2(1-\alpha)}$ haben würde.
(C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 1499—1502. [23/12.* 1912.]) MEYER.

H. Golblum und Fran L. Lew, *Untersuchung der Ordnung der Reaktion zwischen Jodwasserstoff und Chromsäure*. Es sollte die Ordnung der Rk. zwischen Jodwasserstoff und Chromsäure bestimmt werden, die schon wiederholt kinetisch untersucht worden ist, und die sich nach den bisherigen Anschauungen entweder durch die Gleichung:



wiedergeben läßt. Es wurden verschiedene Mengen 0,1-n. Lsgg. von HJ u. CrO_3 in gelben Flaschen miteinander gemischt und längere Zeit in einem Thermostaten von 30° aufbewahrt. Nach bestimmten Zeiten werden mittels einer Pipette bestimmte Mengen des Reaktionsgemisches herausgenommen, mit dem 20—30-fachen Volumen kalten Wassers vermischt, wodurch die Rk. praktisch zum Stillstand kommt, und mit Thiosulfatlg. titriert.

Die Bestimmung der Reaktionsordnung nach einer von VAN'T HOFF angegebenen Methode ergab, daß vier Moleküle miteinander reagieren. Eine von NOYES vorgeschlagene Methode ergab etwas kleinere Werte. Immerhin ist es sehr wahrscheinlich, daß eine *quadrिमolekulare Rk.* vorliegt, die wohl dem Schema:



entspricht. Wenn A die Anfangskonzentration der Chromsäure, B die des Jodwasserstoffs ist, so lautet die Geschwindigkeitsgleichung:

$$\frac{dx}{dt} = k(A-x)(B-x)^3.$$

Bei sehr großem Überschuß von Chromsäure erhält man dann eine trimolekulare Rk. Außerdem muß die Geschwindigkeit der Konzentration der Chromsäure direkt proportional sein. Beides konnte experimentell bestätigt werden.

Fügt man dem Chromsäure-Jodwasserstoffsäuregemisch eine andere Säure im Überschuß hinzu, so geht die Rk. aus unbekannter Ursache in eine trimolekulare über. Dabei wird der Vorgang sehr stark beschleunigt u. verläuft um so schneller, je größer die Konzentration der katalysierenden H-Ionen ist. Freies Jod übt keinen Einfluß aus, und auch andere Stoffe, wie z. B. Mineralsalze, sind bedeutungslos.

Die Reaktion zwischen Chromsäure und Jodwasserstoff spielt sich demnach, im Gegensatz zu den bisherigen Ansichten, nach der Gleichung:



ab. (Journ. de Chim. physique 10. 310—31. 10/8. 1912. Lab. für analyt. Chemie an der Univ. Genf.) MEYER.

E. Briner und E. L. Durand, *Wirkung der Temperatur auf das Gleichgewicht von salpetriger und Salpetersäure, die sich aus Stickstoffoxyden und Wasser gebildet haben*. Nach einer früheren Unters. der Vf. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 582—85; C. 1912. II. 1608) unterliegen die Rkk. zwischen NO , HNO_2 , N_2O_3 , NO_2 und Wasser dem Massenwirkungsgesetz. Es sollte der *Einfluß der Temp. auf die verschiedenen Gleichgewichte* untersucht werden, u. zwar wurden die beiden Gleichgewichte: $\text{N}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{HNO}_2$ und $3\text{HNO}_2 \rightleftharpoons \text{NO} + \text{H}_2\text{O} + \text{HNO}_3$ herangezogen. Bei genügender Verdünnung spielt das erste Gleichgewicht keine Rolle.

Im letzten Gleichgewichtssysteme wurde das Verhältnis $\text{HNO}_2:\text{HNO}_3$ nach einer später zu veröffentlichenden Methode bei verschiedenen Temp. unter den erforderlichen NO-Drucken bestimmt. Dieses Verhältnis ergab sich bei 0° zu 1,54, bei 17° zu 1,32, bei 30° zu 1,02 und bei 40° zu 0,76. Demnach begünstigt eine Erhöhung des NO-Druckes und eine Erniedrigung der Temp. die B. der salpetrigen Säure. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 1492—97. [23/12.* 1912.]) MEYER.

Adolf Koenig, *Über den Chemismus der Stickoxydbildung im Hochspannungsbogen.* (Bemerkungen zur gleichnamigen Mitteilung von Franz Fischer und Emil Hene.) (Vgl. S. 379.) FISCHER, HENE erhielten die höchste Ausbeute an Stickoxyd beim Auftreffen von gefunktem Sauerstoff auf ungefunkten Stickstoff, die geringste beim Auftreffen von gefunktem N_2 auf ungefunkten O_2 . Es dürfte jedoch bei diesen Verss. die Entladung stets auf ein Gemisch von O_2 und N_2 gewirkt haben. Denn die Stromstöße der hochfrequenten Kondensatorentladung bewirken eine explosionsartige Ausdehnung des Gases in der Capillare; bei der Kontraktion in den Zwischenperioden wird dann gemischtes Gas eingesogen. Das gleiche Bedenken besteht gegen die Verss. mit Wechselstromlichtbogen. Eine Zumischung von etwa 5% O_2 zur Luft, welche sehr wohl eine Erhöhung der Stickoxydkonzentration von 7,4 auf 7,8% bewirkt haben kann, dürfte vom Wattmeter kaum zuverlässig angezeigt worden sein. Daß der Stickstoffoxydation in elektrischen Entladungen eine Aktivierung des O_2 und nicht des N_2 vorausgeht, ist nicht genügend begründet. Wahrscheinlich muß gleichzeitige Aktivierung beider Gase erfolgen, damit eine Rk. zustande kommt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 132—34. 18/1. [4/1.] Karlsruhe i. B. Chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) JOST.

F. Croze, *Neue Beobachtungen über den Zeemaneffekt im Spektrum des Wasserstoffs.* Im Gegensatz zu PASCHEN und BACK (S. 374) hält Vf. seine früheren Beobachtungen über die magnetische Zerlegung von H_α , H_β und H_γ im Wasserstoffspektrum (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 1410; C. 1912. II. 480) aufrecht. Neuere Messungen führen dazu, die bezüglich dieser 3 Linien gezogenen Schlüsse auch auf H_δ auszudehnen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 1607—10. [30/12.* 1912.]) BUGGE.

Harold A. Wilson, *Die Diffusion von Alkalisalzdämpfen in Flammen.* Vf. erkennt an, daß die von ihm benutzte Methode zur Messung der Geschwindigkeit von Flammgasen nicht neu ist; vgl. BECKER, Philos. Magazine [6] 24. 707; C. 1912. II. 1862. Die Differenz zwischen den von ihm und von BECKER gefundenen Werten führt er auf Unterschiede in der Temp. der Flammen in beiden Verss. zurück. (Philos. Magazine [6] 24. 902. Dez. [25/10.] 1912. Houstoun. Texas. U. S. A. The Rice Inst.) BUGGE.

Marcel Oswald, *Über einige Eigenschaften der Alkalinitrite.* Reines Natriumnitrit ist weiß, nur als Pulver in gewisser Schichthöhe gelblich, nicht hygroskopisch, luftbeständig; reines Kaliumnitrit ist etwas gelblicher gefärbt, als das NaNO_2 , sehr zerfließlich, aber noch beständiger als das NaNO_2 . In geschmolzenem und wieder erstarrtem Zustande ist das KNO_2 , hauptsächlich in der Wärme, etwas biegsam. F. des NaNO_2 , 217° , des KNO_2 , $297,5^\circ$, Zersetzungspunkt des NaNO_2 , ca. 320° , des KNO_2 , 350° . D.° des NaNO_2 , 2,168, des KNO_2 , 1,912, bezogen auf W. von 0° . D.²⁰ der gesättigten wss. NaNO_2 -Lsg. (45,8%ig) 1,3585, D.¹⁸ einer gesättigten Lsg. von NaNO_2 u. NaNO_3 (23,3% NaNO_2 u. 32,15% NaNO_3) 1,4579. D.^{17,5} einer 20,7%ig. Lsg. von KNO_2 1,1338, einer 36,3%ig. Lsg. 1,2542, einer 48,3%ig. Lsg. 1,3343, einer

64,6%ig. Lsg. 1,5365, einer 74,5%ig. (gesättigten) Lsg. 1,6464. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 1504—6. [23/12.* 1912.]) DÜSTERBEHN.

N. Tschernaj, *Die Dichten der gesättigten Lösungen einiger Salze bei verschiedenen Temperaturen*. Vf. bestimmt durch Abwägen eines Glasschwimmers, welcher in die betreffende gesättigte Lsg. eingetaucht war, mittels einer hydrostatischen Wage die DD. von NaCl, KCl, NaNO₃ und KNO₃ für verschiedene Temp. Da diese Methode jedoch für Salze, bei welchen das Gleichgewicht sich langsam einstellt, wie K₂SO₄ und Ba(NO₃)₂, zu umständlich und zeitraubend ist, wurden die DD. dieser letzteren Salze auf pyknometrischem Wege ermittelt. Aus den ermittelten DD. konnte für diejenigen Salze, für welche die Löslichkeit bei verschiedenen Temp. bereits bestimmt war (nach LANDOLT-BÖRNSTEIN) auch das Volumen der betreffenden Lsg. berechnet werden, somit auch dP , die Zunahme der Löslichkeit in 100 g W. und dV die Zunahme des Volumens der Lsg. in 100 g W. Die fehlenden Löslichkeiten sind vom Vf. ermittelt worden. In der folgenden Tabelle sind die DD., sowie die Löslichkeiten P des betreffenden Salzes in 100 g W. bei verschiedenen Temp. angegeben.

Temp.	70°	60°	50°	40°	30°	20°	10°	0°	—10°
DD. NaCl	1,178	1,184	1,189	1,193	1,198	1,202	1,205	1,210	1,200
P NaCl	37,51	37,06	36,67	36,32	36,03	35,82	35,69	35,63	32,90
DD. KCl	1,203	1,199	1,195	1,190	1,183	1,177	1,168	1,156	1,139
P KCl	48,3	45,48	42,86	40,12	37,28	34,11	31,23	28,50	24,98
DD. NaNO ₃	1,467	1,456	1,437	1,418	1,406	1,387	1,377	1,358	1,342
P NaNO ₃	136,0	124,6	114,0	104,9	96,2	88,0	80,5	43,0	68,0
DD. KNO ₃	1,446	1,403	1,339	1,282	1,212	1,161	1,120	1,084	—
P KNO ₃	138,0	109,0	85,51	63,9	45,85	31,59	20,89	13,27	—
DD. K ₂ SO ₄	1,121	1,114	1,106	1,097	1,089	1,081	1,069	1,058	—
P K ₂ SO ₄	19,75	18,17	16,50	14,76	12,97	11,11	9,22	7,35	—
DD. Ba(NO ₃) ₂	1,146	1,137	1,121	1,104	1,087	1,073	1,056	1,043	—
P Ba(NO ₃) ₂	23,6	20,3	17,10	14,2	11,6	9,2	7,0	5,2	—

Aus den erhaltenen Zahlen läßt es sich ersehen, daß bezüglich der DD. die Lsgg. der Salze in zwei Gruppen zerfallen. In der ersten — nehmen die DD. der gesättigten Lsgg. der Salze mit zunehmender Temp. zu — KCl, NaNO₃, KNO₃, Ba(NO₃)₂ und K₂SO₄; in der zweiten — werden die DD. kleiner — NaCl. Nach

einer Zusammenstellung der Werte für $\frac{dP}{dV}$ können die Salze in drei Gruppen

eingeteilt werden: 1. $\frac{dP}{dV}$ — wächst im Temperaturintervall 0—70° — NaCl;

2. $\frac{dP}{dV}$ ist fast konstant innerhalb desselben Temperaturintervalls — KCl, NaNO₃;

KNO₃ und K₂SO₄; 3. $\frac{dP}{dV}$ fällt mit zunehmender Temp. — Ba(NO₃)₂. Für die

zweite Gruppe der Salze ist $\frac{dP}{dV}$ nur wenig kleiner als die D. des festen Salzes

(Differenz 0,0—0,4). Man kann annehmen, daß bei diesen Salzlsgg. das gelöste Salz ein konstantes Volumen einnimmt, welches etwas größer als dasjenige des

festen Salzes ist. Was die Lsgg. von NaCl betrifft, so wird $\frac{dP}{dV}$ kleiner mit zu-

nehmender Temp., und die Werte sind bedeutend niedriger (0,4) wie für das feste Salz (2,174), sowie die Lsgg. der anderen untersuchten Salze (1,47—2,5), woraus

folgt, daß NaCl in der Lsg. ein bedeutend größeres Volumen einnimmt als die übrigen Salze. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 44. 1565—76. 8/12. [Aug.] 1912.)

FISCHER.

Oechsner de Coninck, *Bestimmung des Atomgewichtes des Uraniums*. Die Best. erfolgte durch Glühen des wasserfreien Uranylmalates, $\text{UO}_2 \cdot \text{C}_2\text{O}_4$, unter Luftabschluß, wobei das Salz glatt in UO_2 u. CO_2 zerfällt. Frisch gefällt kristallisiert das Uranylmalat mit 3 Mol. W., welche es durch dreistündiges Trocknen bei 100° vollständig verliert; in wasserfreiem Zustande zieht das Salz nur sehr langsam wieder W. an. Als Mittel von 7 Bestst. ergab sich für UO_2 das Mol.-Gew. 270,40, woraus sich das At.-Gew. des Urans zu 238,4 berechnet. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 1511—12. [23/12.* 1912]; 156. 104. [6/1.* 1913].) DÜSTERBEHN.

Oechsner de Coninck und **A. Raynaud**, *Beitrag zur Kenntnis der Uranoxyde*. (Vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] 11. 531; C. 1912. II. 184.) Wird ein Gemisch von *Uranformiat* u. Methylalkohol dem diffusen Licht ausgesetzt, so geht das Salz im Laufe von einigen Monaten in *braunes Uranoxydul* über. Offenbar reagiert das Formiat zunächst mit 1 Mol. Krystallwasser: $\text{UO}_2(\text{HCOO})_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{UO}_3 + 2\text{HCOOH}$. Das so gebildete UO_3 geht dann allmählich durch Reduktion in UO_2 über, wobei anzunehmen ist, daß ein Teil des Methylalkohols sich unter dem Einfluß des Lichtes in Formaldehyd verwandelt: $\text{UO}_3 + \text{HCHO} = \text{UO}_2 + \text{HCOOH}$. Wird dieses braune Uranoxydul im offenen Platintiegel geglüht, so geht es in das Oxyd U_3O_8 über, welches das *Anhydrid der Peruransäure*, U_3O_8 , darstellt. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 11. 1037—38. 20/12. 1912.) DÜSTERBEHN.

Frederick Soddy, *Über die von den β -Strahlen des Radiums erregten sekundären γ -Strahlen*. CHADWICK hat (vgl. Philos. Magazine [6] 24. 594; C. 1912. II. 1803) durch Analogieschluß aus dem Verhalten der Radiumstrahlen gefolgert, daß von der vom Vf. zusammen mit RUSSELL (vgl. Philos. Magazine [6] 18. 620; C. 1909. II. 1969) beobachteten gesamten γ -Strahlung aus Uran X nicht mehr als 10% auf das Anprallen der β -Strahlen auf das Platin der Behälter, in denen sich die Präparate befanden, zurückzuführen sei. Vf. macht darauf aufmerksam, daß er experimentell nachgewiesen hat, daß die γ -Strahlen aus Uran X keine durch das Auftreffen der β -Strahlen produzierten Sekundärstrahlen sind. (Philos. Magazine [6] 24. 892. Dez. 1912.) BUGGE.

Harry F. Keller, *Platin, das wertvollste der Metalle*. Vortrag über die Geschichte des *Platinmetalls*, über die Platinminerale, die Gewinnung und Reinigung, die Eigenschaften, Verwendung, die Produktion der verschiedenen Staaten und den Preis des Platins. (Journ. Franklin Inst. 174. 525—48. November [11/4.] 1912.) JUNG.

Léon Guillet, *Über die Cu-Zn-Ni-Legierungen*. Nachdem Vf. früher (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 1047—49; C. 1906. II. 221) den Einfluß des Mangans u. des Eisens auf die Struktur des Messings untersucht hat, hat er hier das Nickel in die Cu-Zn-Legierungen eingeführt. Der Äquivalentkoeffizient des Ni, der angibt, welche Zinkmenge von 1% Ni ersetzt werden kann, liegt zwischen —1,1 u. —1,4.

Die mechanischen Eigenschaften des Messings werden durch einen Zusatz von Ni bedeutend verbessert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 1512—14. [23/12.* 1912].) MEYER.

Organische Chemie.

Paul Straumer, *Die Elektropyrogenese organischer Verbindungen*. Im Anschluß an seine Übersicht über die Unterss. aus dem Gebiete der elektrochemischen Synthese organischer Verb. (Elektrochem. Ztschr. 18. 241. 278. 304. 331; C. 1912. I. 1433) werden die Unterss. zusammengestellt und besprochen, bei denen die Veränderungen der organischen Stoffe durch die Wärme bewirkt werden, welche der elektrische Strom entwickelt, sei es im Lichtbogen, im Widerstandsofen, im Induktionsfunken oder in hochehitzen Leitern erster Klasse. (Elektrochem. Ztschr. 19. 211—13. November. 246—49. Dezember 1912. 273—78. Januar 1913.) MEYER.

C. Paal und Christian Hohenegger, *Über die Adsorption des Acetylens durch Palladiumschwarz*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2692; C. 1910. II. 1590.) Suspendiert man 0,5 g Palladiumschwarz in 10 ccm W. und bringt es in dem mit Gasbürette verbundenen Schüttelgefäß mit 98%ig. Acetylen in Berührung, so sind nach 2 Minuten 12 ccm, nach 50 Minuten 16,4 ccm C_2H_2 absorbiert; da W. ein ihm gleiches Vol. C_2H_2 löst, so sind 10 ccm in Abzug zu bringen. Nachdem zum Schluß bei 50—60° und schwachem Überdruck geschüttelt worden war, zeigte sich (nach Abzug der 10 ccm) eine Absorption von 45,83 ccm C_2H_2 = 0,05359 g. — Bei Verwendung von 1 g Pd in 30 ccm A. von 60 Gew.-% (absorbiert das Dreifache seines Volumens C_2H_2) wurden vom Pd 344 ccm = 0,40284 g C_2H_2 aufgenommen. — Um das Palladiumschwarz in trockenem Zustande unter Ausschluß der Luft mit Acetylen in Berührung bringen und das adsorbierte Gas messen zu können, füllte man das Metall in ein dünnwandiges Glaskügelchen, welches evakuiert und zugeschmolzen wurde. Nachdem das Kügelchen in das Schüttelrohr (Figur im Original) eingeführt und die Luft durch Acetylen verdrängt war, wurde der Schüttelapp. mit der Gasbürette verbunden und das Kügelchen durch starkes Schütteln zerbrochen; im Moment der Berührung des Pd (0,5 g) mit dem C_2H_2 (97—98%ig.) war schwache Funkenbildung zu beobachten. In 166 Stdn. wurden von den 0,5 g Pd 23,73 ccm = 0,0277 g Acetylen aufgenommen.

Bei einem anderen Vers. mit 1 g Pd und 97%ig. C_2H_2 trat beim Zerschlagen des Glaskügelchens Feuererscheinung auf, wobei das Pd über den ganzen Raum des Schüttelgefäßes verstäubt wurde. Nach 1 Minute waren 59, nach 25 Minuten 72, nach 210 Minuten 76 ccm C_2H_2 adsorbiert. Nach 196 Stdn. waren 78,5 ccm = 0,09176 g C_2H_2 verschwunden. Die beobachtete Feuererscheinung deutet auf einen chemischen Vorgang hin, bedingt durch den Sauerstoffgehalt des Pd. In der Zus. des Gases hatte während des Vers. keine merkliche Änderung stattgefunden; durch Ausziehen des Pd mit Ä., bezw. Chlf. ergaben sich 0,3 mg Substanz. Außerdem wurden in dem Palladiumschwarz 0,0335 g Kohlenstoff gefunden; diese entsprechen ca. 28 ccm Acetylen, bezw. einem nach seinem Zerfall freierwerdenden gleichen Vol. H_2 , der weiter teils in W., teils in Äthylen übergeführt worden war. — Als der gleiche Vers. mit ganz sauerstofffreiem Palladiumschwarz ausgeführt wurde, zeigte sich keine Feuererscheinung, und die Adsorption ging langsam vor sich (nach 5 Min. 0,8 ccm, nach 135 Minuten 5 ccm). Nach 398 Stdn. waren (zeitweilig 50—60° und Überdruck) 115,25 ccm = 0,13473 g C_2H_2 aufgenommen. Der langsame Verlauf der Adsorption weist hier wie in den vorhergehenden Verss. darauf hin, daß C_2H_2 durch Palladiumschwarz im trockenem Zustande ebenso wie vom Pd-Hydrosol und von in W. suspendiertem Palladiumschwarz nicht ganz als solches adsorbiert, sondern zum Teil in Polymerisationsprodd. übergeführt wird. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 128—32. 18/1. 1913. [30/12. 1912.] Erlangen. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.) JOST.

John Read, *Die Kondensation von Pentaerythrit mit Aldehyden*. Die Aldehyd-derivate des Pentaerythrits, $R \cdot CH \langle (O \cdot H_2C)_2 \rangle C \langle (CH_2 \cdot O)_2 \rangle CH \cdot R$, sollten, da sie sich vom VAN T HOFF'schen Allentypus nur durch den Besitz zweier Ringe an Stelle zweier Doppelbindungen unterscheiden, in zwei enantiomorphen Formen existieren. Opt.-akt. Verbb. dieser Reihe konnten jedoch nicht erhalten werden, da die bisher dargestellten, von sauren oder basischen Gruppen freien Verbb. durch spontane Spaltung durch Krystallisation nicht zerlegt werden konnten. — *Difurfuralpentaerythrit*, $C_{15}H_{16}O_8$, aus Furfuraldehyd beim Schütteln mit Pentaerythrit in 30%ig. H_2SO_4 , farblose Tafeln aus A., F. 161° , ll. in organischen Fll. außer Ä., PAe. — *Diheptylidenpentaerythrit*, $C_{19}H_{36}O_4 = C_5H_8O_4[CH \cdot (CH_2)_6 \cdot CH_2]_2$, Blättchen aus verd. A., F. 63° , ll. in organischen Fll. — *Dibenzalpentaerythrit*, $C_9H_8O_4(CH \cdot C_6H_5)_2$, Blättchen aus A., F. 160° , ll. in Aceton, Essigester, Bzl., Chlf., wl. in h. A., unl. in Ä., PAe. — *Di-o-nitrobenzalpentaerythrit*, $C_{19}H_{18}O_8N_2 = C_5H_8O_4(CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2)_2$, aus o-Nitrobenzaldehyd beim Schütteln mit Pentaerythrit in w. 50%ig. H_2SO_4 , gelbliche Nadeln aus A., F. $163-164^\circ$, ll. in Aceton, Bzl., Chlf., wl. in sd. A., unl. in Ä., PAe. — *Di-p-nitrobenzalpentaerythrit*, $C_{19}H_{18}O_8N_2$, gelbliche Schuppen aus A., F. 229° , wl. in Bzl., sd. A., Chlf., zl. in Essigester. — *Di-m-nitrobenzalpentaerythrit*, $C_{19}H_{18}O_8N_2$, farblose Nadeln aus A., F. 185° , wl. in h. A., zl. in Essigester, Bzl., Chlf. — *Dicinnamalpentaerythrit*, $C_{23}H_{24}O_4 = C_5H_8O_4(CH \cdot CH : CH \cdot C_6H_5)_2$, Schuppen aus A., F. 195° , zl. in organischen Fll. — *Dianisalpentaerythrit*, $C_{21}H_{24}O_8 = C_5H_8O_4(CH \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3)_2$, Schuppen aus A., F. 177° , ll. in Essigester, Bzl., Chlf. — *Dipiperonalpentaerythrit*, $C_{21}H_{20}O_8 = C_5H_8O_4(CH \cdot C_7H_5O_2)_2$, aus den Komponenten beim Erwärmen mit 50%ig. H_2SO_4 , Nadeln aus Chlf., F. 188° , wl. außer in h. Chlf. — *Dimethylenpentaerythrit*, $C_6H_8O_4(CH_2)_2$, aus gleichen Tln. Pentaerythrit und 40%ig. Formaldehyd bei $1\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen mit konz. HCl, F. 50° , sl. — Salicylaldehyd, Helicin, Oxymethylencampher, Bromoxymethylencampher, Acetaldehyd und Chloral konnten nicht mit Pentaerythrit kondensiert werden; Glyoxal liefert in Ggw. von 50%ig. H_2SO_4 mit Pentaerythrit ein ganz unl. weißes Prod. (Journ. Chem. Soc. London 101. 2090—94. Nov. 1912. Cambridge. Univ. Chem. Lab.) FRANZ.

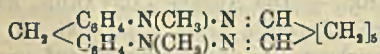
P. Carré, *Über die Glycerotriphosphorsäure von Contardi*. Bei einer Nachprüfung der Verss. von CONTARDI (Gazz. chim. ital. 42. II. 270; C. 1912. II. 1555) — 9,2 g wasserfreies Glycerin wurden mit 32 g krystallisierter H_3PO_4 10 Stdn. unter 20 mm Druck auf 120° erhitzt — stellte Vf. fest, daß die Glycerotriphosphorsäure von CONTARDI ein Gemisch von Glycerodiphosphorsäure und H_3PO_4 ist. Bei dieser Rk. entstehen in Wirklichkeit Glycerodiphosphorsäure, $C_3H_5OH(H_2PO_4)_2$, Glycerophosphorsäure und ein Diäther von der Formel PO_4R_2H . Etwa 50% der angewandten Phosphorsäure treten nicht in Rk. — Die Angabe CONTARDIS, daß man durch direkte Esterifizierung *Inosithexaphosphorsäure* (Gazz. chim. ital. 42. I. 408; C. 1912. II. 186) darstellen könne, bezeichnet Vf. unter Hinweis auf seine früheren Mitteilungen gleichfalls als unzutreffend. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 1520—21. [23/12.* 1912.]) DÜSTERBEHN.

Ad. Grün, *Zur Synthese der Lecithine*. Herrn K. Langheld zur Antwort. Der Vf. weist die Prioritätsansprüche LANGHELD'S (S. 384) zurück. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 125—27. 18/1. [7/1.] Außig a/E. Wissensch. Lab. d. Fa. GEORG SCHICHT, A.-G.) SCHMIDT.

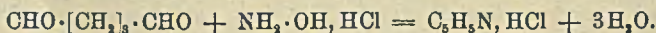
J. v. Braun und E. Danziger, *Über primäre Dinitro-, Nitronitrit- und Dialdoximverbindungen der Fettreihe*. II. *Derivate der Heptanreihe und Synthese des Pimelinaldehyds*. (1. Mitteilung siehe v. BRAUN, SOBECKI, Ber. Dtsch. Chem. Ges.

44. 2526; C. 1911. II. 1117.) Aliphatische Dijodverb., $J \cdot [CH_2]_x \cdot J$, in welchem x größer als drei ist, geben mit $AgNO_2$ ein durch fraktionierte Dest. trennbares Gemisch von $NO_2 \cdot [CH_2]_x \cdot NO_2$, $NO_2 \cdot [CH_2]_x \cdot O \cdot NO$ und $ON \cdot O \cdot [CH_2]_x \cdot O \cdot NO$. Von diesen Verbindungen lassen sich die Nitronitrite zu Oxybasen, $HO \cdot [CH_2]_x \cdot NH_2$, und die Dinitroverbindungen zu Dialdoximen, $HO \cdot N : CH \cdot [CH_2]_{x-2} \cdot CH : N \cdot OH$, reduzieren. Diese Bkk. werden in der Heptamethylenreihe durchgeführt, und die Verb. $O_2N \cdot [CH_2]_7 \cdot NO_2$, $ON \cdot O \cdot [CH_2]_7 \cdot NO_2$, $ON \cdot O \cdot [CH_2]_7 \cdot O \cdot NO$, $HO \cdot [CH_2]_7 \cdot NH_2$ u. $HO \cdot N : CH \cdot [CH_2]_5 \cdot CH : N \cdot OH$ erhalten. Die Isolierung des dem Dioxim zugrundeliegenden *Pimelinaldehyds*, $CHO \cdot [CH_2]_5 \cdot CHO$, bereitet Schwierigkeiten wegen seiner Neigung, in Ggw. von SS. teils sich zu polymerisieren, teils durch intramolekularen Wasseraustritt in Tetrahydrobenzaldehyd überzugehen.

1,7-Heptamethylenjodid, $J \cdot [CH_2]_7 \cdot J$, wird aus 1,5-Dibrompentan entweder nach dem Verf. von DIONNEAU (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 92; C. 1906. I. 443), oder durch Überführung in Heptamethylen-diamin, Dichlorheptan, Diphenoxyheptan und Verseifung des letzteren mit HJ (Erhitzen mit rauchender HJ auf 130°) dargestellt. — Bei der Kondensation des Dichlorheptans mit Phenolnatrium entsteht neben dem Diphenyläther in geringer Menge der ungesättigte Äther $C_{13}H_{18}O = C_6H_5 \cdot O \cdot [CH_2]_5 \cdot CH : CH_2$; Kp.₁₁, 145°. — Die Umsetzung des Dijodheptans mit $AgNO_2$ erfolgt zweckmäßig in äth. Lsg. Das erhaltene Rohprod. wird durch Dest. unter 10 mm Druck in drei Fraktionen zerlegt: 1. 108—140°, 2. 140—160°, 3. 160—205°, von denen die erstere die nicht näher untersuchte Dinitritverb., $ON \cdot O \cdot [CH_2]_7 \cdot O \cdot NO$, enthält und mit SS. salpetrige S. entwickelt. Fraktion 2., die neben kleinen Mengen Dinitritverb. im wesentlichen das *Nitronitritprod.*, $O_2N \cdot [CH_2]_7 \cdot O \cdot NO$, enthält, gibt bei der Reduktion mit $Sn + HCl$ das *7-Oxyheptylamin*, $HO \cdot [CH_2]_7 \cdot NH_2$. Zähes Öl, Kp.₁₀ 150—152°; l. in W., zieht an der Luft W. u. CO_2 an; riecht fischähnlich. — $C_4H_8O_2N_2Cl_2Pt$. F. 157°; all. in W. — *1,7-Dinitroheptan*, $O_2N \cdot [CH_2]_7 \cdot NO_2$. Aus der Fraktion 3. durch Dest. Schwach gelbe, angenehm riechende Fl., Kp.₁₀ 198—200°. — $Na_2 \cdot C_7H_{12}O_4N_2$. Weiß, wl. in A. — *Bisazoverb.*, $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot CH(NO_2) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH(NO_2) \cdot N_2 \cdot C_6H_5$. Gelbrote Krystalle (aus A.), F. 139°. — *Dioxim des Pimelinaldehyds*, $HO \cdot N : CH \cdot [CH_2]_5 \cdot CH : N \cdot OH$. Aus einer Lsg. des Dinitroheptannatriums mittels $SnCl_2$ in konz. HCl. Schwach gelbes Krystallpulver, F. 150 bis 151°, l. in A. und Methylalkohol. Gibt beim Kochen mit verd. H_2SO_4 den von WALLACH (LIEBIGS Ann. 347. 316; C. 1906. II. 599) beschriebenen *Tetrahydrobenzaldehyd*. — *Pimelinaldehyd*, $CHO \cdot [CH_2]_5 \cdot CHO$. Bei der Einw. von N_2O_5 auf das in W. suspendierte Dioxim unter Eiskühlung. Ziemlich leicht bewegliche, durchdringend riechende Fl., Kp.₁₈ 110—112°; D.₂₀ 0,9895; all. in A. und Ä., weniger l. in W.; reduziert Ag-Lsg. und FEHLING'sche Lsg.; polymerisiert sich nur langsam beim Stehen; gibt ein öliges Phenylhydrazon und p-Nitrophenylhydrazon.



— *Semicarbazon*, $C_6H_5O_2N_6$. Krystalle aus A., F. 183°. — *Verb.* $C_{22}H_{28}N_4$ (siehe nebensteh. Formel). Aus dem Aldehyd und Diphenylmethandimethylhydrazin. Schwach gelbliche Krystalle aus A., F. 96 bis 97°; wl. in A. — Der von HARRIES beschriebene *Glutaraldehyd* läßt sich recht glatt aus dem von v. BRAUN u. SOBECKI dargestellten *Dioxim*, $HO \cdot N : CH \cdot [CH_2]_3 \cdot CH : N \cdot OH$, mittels N_2O_5 gewinnen. Kocht man dagegen das Dioxim mit Mineralsäuren, so entsteht *Pyridin*, dessen B. durch den KNOEVENAGEL'schen Ringschluß einer 1,5-Dicarbonylverb. mit Hydroxylamin in saurer Lsg. bedingt ist:



(Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 103—10. 18/1. 1913. [18/12. 1912.] Breslau. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

J. J. Blanksma, *Über das System Acetonphenylhydrazon und Wasser*. *Acetonphenylhydrazon*, $(\text{CH}_3)_2\text{:NNHC}_6\text{H}_5$, entsteht aus Aceton und Phenylhydrazin in W. oder verd. Essigsäure zunächst als schwach hellgelbes Öl, dessen Kp. bei 16 mm 140°, 31 mm 153°, 44 mm 160°, 50 mm 163° ist. In der Kältemischung erstarrt das Öl zu vollkommen farblosen Krystallen, F. 26,6°, die aber an Luft und Licht gebracht erst gelb, dann braun werden. Ebenso sind auch die Krystalle des *Hydrats von Acetonphenylhydrazon* vollkommen farblos, zers. sich aber an der Luft. Das Hydrat schm. bei 32,8°. Es werden die Schmelzlinien bestimmt. Es enthält 1 Mol. H_2O auf 1 Mol. $(\text{CH}_3)_2\text{:NNHC}_6\text{H}_5$. Fügt man allmählich W. zu dem wasserfreien Acetonphenylhydrazon, so erhält man bei 24° das Eutektikum Acetonphenylhydrazon-Hydrat; es tritt aber Entmischung ein, ehe der F. des Hydrats erreicht ist. Die Löslichkeit des Hydrats beträgt bei 0° 90 mg, bei 15° 187 mg, bei 32,8° 412 mg pro 100 ccm. Die Löslichkeit des wasserfreien fl. Acetonphenylhydrazons bei 21,8° beträgt 240 mg pro 100 ccm. (Chemisch Weekblad 9. 924—27. 23/11. [Oktober] 1912. Amsterdam.)

LEIMBACH.

Sulo Kilpi, *Die Hydrolyse und Alkohololyse der Amide*. Das früher (Ztschr. f. physik. Ch. 80. 165; C. 1912. II. 1008) entwickelte analytische Verf. zur Best. der Ammoniumsalze wird auf den Fall ausgedehnt, daß eine Alkohollsg. zu untersuchen ist, deren Säure- und Ammoniumsalzgehalt unbekannt ist. Es wurden Reaktionsformeln für den Fall abgeleitet, daß es sich um die Hydrolyse und Alkohololyse des Amids in wss.-alkoh. Lsg. handelt. Die erhaltenen Formeln werden auf die an *Acetamid* und *Propionamid* ausgeführten Bestst. angewendet. Die Reaktionsfähigkeit des Amids wird von der Gesamtgeschwindigkeit K der Hydrolyse und Alkohololyse angegeben, welche in Lsgg., deren Alkoholgehalt geringer als 50% ist, fast innerhalb der Versuchsfehler dieselbe ist wie die Hydrolysegeschwindigkeit k_1 . (Suomalainen Tiedeakatemia Toimituksia A. III. Nr. 10. 3—30. 13/11. 1912. Helsingfors. Chem. Lab. der Univ.; Sep. vom Vf.)

LEIMBACH.

Serge Krapin, *Untersuchungen über die Bildungsgeschwindigkeit von Natriumacetothiosulfat*. Das Natriumacetothiosulfat, $\text{NaO}_2\text{C}\cdot\text{CH}_3\cdot\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}$, wird nach PURGOTTI (Gazz. chim. ital. 22. I. 422; C. 92. II. 316) so dargestellt, daß man eine wss. Lsg. von Natriumchloracetat zu einer wss. Lsg. von Natriumthiosulfat zufügt. Bei mittleren Konzentrationen (0,4—0,1/-n.) lassen sich die Bildungsgeschwindigkeiten jodometrisch (durch Titration des nicht verbrauchten Thiosulfats) verfolgen. Die Konstante k der bimolekularen Rk. nimmt bei zunehmender Verdünnung ab. Bei Ggw. von Na^+ -Ionen, deren Anwesenheit den Grad der elektrolytischen Dissoziation der Salze vermindert, bei denjenigen des Na^+ -Thiosulfats mehr als denjenigen des Monochloracetats, nehmen die Werte von k einen viel höheren Wert an; beim Vorhandensein eines Überschusses an Thiosulfat mehr, als wenn die Lsgg. das Monochloracetat in äquimolekularer Konzentration enthalten. Die gleiche Ursache ruft eine Steigerung der k -Werte hervor, wenn den Lsgg. KCl , KBr oder KJ zugesetzt wird. Im Falle des NaJ könnte eine Umsetzung mit dem Chloracetat zu NaCl und Jodacetat erfolgen, welches letzteres viel leichter Acetothiosulfat bilden sollte. Die Konstante k hat bei einer Konzentration von 0,1 den Wert 0,0084; in Ggw. von 0,25 Natriumsulfat erreicht sie aber bei der gleichen Konzentration den Wert 0,0121. Das Na^+ -Sulfat hat ungefähr den gleichen Dissoziationsgrad wie das Na^+ -Thiosulfat; auch in der Wrkg. auf die Reaktionsgeschwindigkeit zeigt sich eine Koinzidenz. (Journ. de Chim. physique 10. 289—305. 10/8. [März] 1912. Lab. für physik. Chemie der Univ. für Frauen Moskau.)

BLOCH.

Robert Selby Morrell, *Studien über chinesisches Holzöl. β -Eläostearinsäure.* Läßt man chinesisches Holzöl (Hankow) in luftdichten Flaschen 1 Jahr im Licht stehen, so verwandeln sich ca. 6% in eine krystallisierte Modifikation; nach Entfernung der Krystalle und Abdestillieren des zum Waschen benutzten Acetons scheiden sich aus dem Öl bei weiterer Belichtung neue Krystalle aus, so daß man bei mehrfacher Wiederholung erhebliche Mengen des Öles umwandeln kann. Die krystallisierte Substanz ist ein Stereoisomeres des Eläostearins (MAJIMA, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2730; C. 1912. II. 1561), das β -Eläostearin (Glycerid der β -Eläostearinsäure), $(C_{18}H_{31}O_2)_2C_3H_5$, Krystalle aus A., F. 61–62°, l. in Chlf., Ä., Bzl., ll. in h. Eg., 10 g lösen sich in 200 cem sd. A.; absorbiert sehr schnell Sauerstoff unter B. eines Aldehyds und eines Peroxyds. — Durch Hydrolyse mit alkoh. KOH und Zers. des K-Salzes in W. durch verd. H_2SO_4 erhält man β -Eläostearinsäure, $C_{18}H_{32}O_2$, Nadeln aus A., F. 72°; absorbiert O. — $NH_4 \cdot C_{18}H_{31}O_2$, Blättchen aus A., ll. in w. A., h. W. unter Hydrolyse, unl. in Ä., 100 Tle. k., wss. Lsg. enthalten 0,0443 Tle. Salz. — $K \cdot C_{18}H_{31}O_2$, rhombische Tafeln aus A., 1 Tl. löst sich in 20 Tln. sd. A.; aus der Lsg. in w. W. krystallisiert $KH(C_{18}H_{31}O_2)_2$, F. 185° nach dem Erweichen bei 121°, bei 16,7° enthalten 100 Tle. wss. Lsg. 0,279 Tle. Salz. — $Ag \cdot C_{18}H_{31}O_2$, weißer Nd. — $Ca(C_{18}H_{31}O_2)_2$, weißer Nd. — $Ba(C_{18}H_{31}O_2)_2$, weißer, krystallinischer Nd. — Äthylester, $C_{20}H_{38}O_2$, aus der S. u. alkoh. H_2SO_4 , Öl, Kp_{14} 232°, absorbiert schnell O. — Säure $C_{18}H_{32}O_2Br_4$, aus 1 Mol. β -Eläostearinsäure in 5 Tln. Eg. und 4 Atomen Br bei 0°, Nadeln aus A., F. 115°, sl. in Bzl., CCl_4 ; nebenbei entstehen erheblich größere Mengen einer nichtkrystallisierenden Tetra-bromsäure. — β -Eläostearinsäure liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Azelainsäure und n-Valeriansäure, aber keine Weinsäure und Bernsteinsäure. Diese Resultate bestätigen die Formel der Eläostearinsäure von MAJIMA. (Journ. Chem. Soc. London 101. 2082–89. Nov. 1912. Wolyerhampton. Mander Brothers.) FRANZ.

Em. Bourquelot und **H. Hérissé**, *Synthetisierende Reaktion zwischen der Galaktose und dem Äthylalkohol unter dem Einfluß von Kefir.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 731; C. 1912. II. 2062.) Wie das Emulsin der Mandeln ruft auch der Kefir bei der Einw. auf eine alkoh. Galaktoselsg. eine B. von β -Äthylgalaktosid hervor. Da der Kefir kein wahres Emulsin, das Emulsin der Mandeln aber wie der Kefir u. a. Lactase enthält, so dürfte letzterem Enzym die B. des Äthylgalaktosids zuzuschreiben sein. Emulsin ist, wenn es sich um die biochemische Darst. von β -Äthylgalaktosid handelt, dem Kefir vorzuziehen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 1552–54. [23/12. 1912.]) DÜSTERBEHN.

Daniel Berthelot und **Henry Gaudechon**, *Photolyse von verschiedenen komplexen Zuckern (Biosen und Triosen) durch die ultravioletten Strahlen* (vgl. S. 100 u. 388). Die Biosen (Maltose, Lactose, Trehalose, Gentiobiose) werden in 10%-ig. wss. Lsg. durch Sonnenlicht nicht zers.; nach 6 Monate langer Belichtung wurde lediglich ammoniakalische Silberlag. spurenweise reduziert. Im Beginn des mittleren Ultravioletts ($\lambda > 0,25 \mu$) sind wie bei der Saccharose 2 Stadien der Einw. zu beobachten. Zuerst erfolgt Inversion ohne Gasentw. und darauf Zers. der gebildeten Monosen unter Entw. von CO u. H. Die Lsgg. sind bis jetzt neutral u. reduzieren FEHLINGSsche Lsg. in der Kälte nicht. Unter dem Einfluß des äußersten Ultravioletts nehmen die Lsgg. saure Rk. an, beginnen FEHLINGSsche Lsg. in der Kälte zu reduzieren und entwickeln außerdem CO, und CH_4 . — Die Triosen (Raffinose, Melezitose, Gentianose) spalten sich im Beginn des mittleren Ultravioletts sofort in 3 Mol. Monosen, nachdem ein erstes Stadium der Zers. ohne Gasentw. vorausgegangen ist. Alle 3 Triosen liefern nahezu das gleiche Gasgemisch, bestehend aus 3 Vol. CO und 1 Vol. H. Die Lsgg. sind neutral und reduzieren ammoniakalische

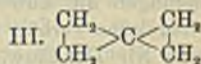
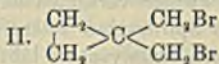
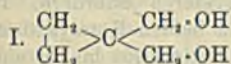
Silberlsg. schwach, nicht aber FEHLINGSche Lsg. in der Kälte. Im äußersten Ultraviolett werden die Lsgg. sauer und reduzierend, und entwickeln außerdem CO_2 u. CH_4 . Der Umstand, daß die von der Raffinose u. Melezitose entwickelten Gasgemische immer noch dieselbe Zus. zeigen, beweist, daß die Melezitose gleich der Raffinose in 1 Mol. Lävulose und 2 Mol. Aldose (TANRET) und nicht in 3 Mol. Glucose (ALEKHINE) zerlegt wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 1506—9. [23/12.* 1912].)

DÜSTERBEHN.

A. Ostrogovich, *Einwirkung von Cyanurchlorid auf magnesiumorganische Verbindungen.* (Bulet. Societ. de Stiințe din Bucuresei 21. 268—72. — C. 1912. II. 607.)

FÖRSTER.

N. Zelinsky, *Über das Spirocyclan, seine Synthese und sein Verhalten bei der Reduktionskatalyse.* Für den KW-stoff, den GUSTAVSON bei der Einw. von Zinkstaub u. A. auf das Tetrabromid des Pentaerythrits erhielt u. als *Vinyltrimethylen* beschrieb, sind noch die Formulierungen als *Methylencyclobutan* und als *Spirocyclan* (III.) in Betracht zu ziehen. Der Vf. versucht mit Hilfe der katalytischen Reduktion eine Entscheidung zwischen den Formeln zu treffen, in der Voraussetzung, daß bei vollständiger Reduktion Vinyltrimethylen und Spirocyclan Isopentan geben würden, in dem Methylencyclobutan der Tetramethylenring unverändert bleiben müßte. Da nun der KW-stoff beim Überleiten mit H über schwach erwärmtes Ni (bei einer unter 100° liegenden Temp.) statt der erwarteten Prodd. nur gasförmige KW-stoffe liefert, sein leichter Zerfall also auf eine relative Unbeständigkeit des Moleküls hinweist, so schließt der Vf. die beiden ersten Formulierungen aus und spricht den KW-stoff als das Spirocyclan an (vgl. dazu FECHT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3883; C. 1907. II. 1493). Als weiterer Konstitutionsbeweis dient seine Synthese.



Die Synthese des Spirocyclans. (Mit W. Krawetz) Das Spirocyclan (III.) wird aus Pentaerythrit über das Dibromhydrin des Pentaerythrits, $(\text{CH}_2\text{Br})_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_2$, das Cyclopropandimethylol (I.) und Cyclopropandimethyloldibromid (II.) dargestellt und mit dem KW-stoff von GUSTAVSON verglichen. — *Dibromhydrin des Pentaerythrits.* Beim Erhitzen von Pentaerythrit mit einer bei 0° gesättigten HBr im Rohr auf 125° . Nadeln aus Bzl., F. 112° ; l. in h. W., ll. in Ä., A. Gibt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid das Diacetylderivat vom Kp.₁₃ 185° . — *Essigsäureester des Cyclopropandimethylols*, $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4$. Aus dem Diacetylderivat in 90%ig. A. mittels Zinkstaub auf dem Wasserbade. Kp.₁₅ 115° . — *Cyclopropandimethylol* (I.). Beim Kochen des Esters mit Pottaschelsg. Kp.₁₆ $126\text{--}127^\circ$; D.²⁰ 1,0794; D.¹⁰ 1,1115; n.²⁰ = 1,4705. Gibt bei der Oxydation mit 1%ig. KMnO_4 -Lsg. Trimethylen-1,1-dicarbonssäure. — *Cyclopropandimethyloldibromid* (II.). Aus dem Cyclopropandimethylol und PBr_3 im Rohr bei 140° neben einem Tribromid, $\text{C}_5\text{H}_9\text{Br}_3$. Kp.₁₅ $72\text{--}74^\circ$; D.²⁰ 1,8022; n.²⁰ = 1,5340. — *Tribromid*, $\text{C}_5\text{H}_9\text{Br}_3 = \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CBr}(\text{CH}_2\text{Br})_2$. Kp.₁₅ $108\text{--}111^\circ$. Spaltet beim Erhitzen mit W. HBr ab. — *Spirocyclan* (III.). Aus dem Cyclopropandimethyloldibromid mittels Zinkstaub in 80%ig. A. Kp.₇₄₆ $39,5$ bis $40,5^\circ$; D.²⁰ 0,7266; n.²⁰ = 1,4120; ist gegen Br und KMnO_4 indifferent. — Der nach GUSTAVSON aus Pentaerythrittribromid (F. $161\text{--}162^\circ$ nach dem Umkrystallisieren aus Aceton, Kp $305\text{--}306^\circ$) dargestellte KW-stoff zeigt folgende Konstanten: Kp. $40\text{--}41,5^\circ$; D.²⁰ 0,7254; n.²⁰ = 1,4105. Aus der Übereinstimmung der Eigenschaften des Spirocyclans u. des „Vinyltrimethylens“ ergibt sich die Identität beider

KW-stoffe oder zum mindesten das Vork. des Spirocyclans als Hauptbestandteil in dem „Vinyltrimethylen“ von GUSTAVSON. Der Vf. weist schließlich nach, daß nach dem von GUSTAVSON aufgestellten Reaktionsschema ein KW-stoff von der Zus. des

Vinyltrimethylens, $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{matrix} > \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$, aus Pentaerythritetetrabromid nicht entstehen kann (Näheres vgl. Original).

Über die selektive Reduktionskatalyse des Spirocyclans. (Mit B. Schtscherbak.) Die katalytische Reduktion des Spirocyclans in Ggw. von Platinschwarz bei 80° gibt ein Gemisch von Äthyltrimethylen und Isopentan, das bei starker Temperaturerhöhung (300°) ausschließlich entsteht. Der Übergang nur bis zum Äthyltrimethylen läßt sich durchführen, wenn man das Spirocyclan in Ggw. von Palladiumschwarz unter Kühlung oder bei Zimmertemp. reduziert. Das erhaltene Äthyltrimethylen zeigt: Kp. 34,5—35° (korr.), D_{20}^0 0,6784, D_4^0 0,6975, $n_{20}^{20} = 1,3780$; riecht etwas süßlich. Die Konstanten kommen den Angaben sehr nahe, welche DEMJANOFF und DOJARENKO für den von ihnen als Äthyltrimethylen angesprochenen KW-stoff angeben. Dieser wurde aus dem „Vinyltrimethylen“ durch Überführung in den tertiären Alkohol mittels H_2SO_4 und nachfolgende Reduktion des daraus gewonnenen Jodids dargestellt. Der KW-stoff der Vf. unterscheidet sich von demjenigen, den PHILIPPOFF (D_4^0 0,70; $n_{20}^{20} = 1,3792$) durch Hydrogenisation des Vinyltrimethylens unter 38 Atmosphären Druck nach der Methode IPATIEWS, unter den von SKITA angegebenen Bedingungen in Ggw. von Palladiumchlorür, erhielt. — Eine weitergehende, katalytische Reduktion des Äthyltrimethylens wird bei der Verwendung von Ni als Katalysator bewirkt. Die Rk. verläuft bei 200° glatt — bei 100° findet in Ggw. von Ni keine Reduktion des Äthyltrimethylens statt — und führt zum Isopentan; Kp. 30—31°; D_{20}^0 0,6318; D_4^0 0,6479; $n_{20}^{20} = 1,3588$. Aus den obigen Verss. ergibt sich, daß der Prozeß der vollständigen Reduktion des Spirocyclans zwei Rkk. einschließt, die je nach den Temperaturbedingungen die Anwesenheit zweier verschiedener Katalysatoren erfordern. Bei der Reduktion verhält sich das Spirocyclan selektiv zu den beiden Katalysatoren: Pd und Ni. Die Einw. des einen Katalysators läßt die Reduktion nur bis zu einer bestimmten Form gehen, vom anderen wird sie bis zum Schluß durchgeführt. — Den Einfluß der Temp. auf die Katalyse zeigt folgender Vers. Wird die Reduktion des Spirocyclans in Ggw. von Ni (erhalten durch Reduktion von Nickelhydroxydul mit H bei 250—300°) in der Kälte durchgeführt, so entsteht glatt Äthyltrimethylen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 160—72. 18/1. 1913. [4/12. 1912.]) SCHMIDT.

Marcel Godchot und Félix Taboury, Über die Bromierung des Cyclopentanon. Wird Cyclopentanon in CCl_4 -Lsg. mit 4 Mol. Brom mit oder ohne Zusatz von AlBr_3 behandelt, so entsteht Tetrabromcyclopentanon, große, längliche Tafeln aus CCl_4 , F. 99°, ll. in Ä., Essigester, CCl_4 , CS_2 , neben einer gewissen Menge eines fl. Prod. Letzteres verliert mit der Zeit HBr; behandelt man das ölige, selbst im Vakuum nicht ohne Zers. sd. Prod. jetzt mit h. W., so erhält man eine Lsg., der man durch Ä. eine geringe Menge einer in schwach gelblichen Nadeln krystallisierenden Verb., $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2\text{Br}$ oder $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2\text{Br}$, F. 147°, ll. in Essigester, weniger in Bzl., l. in verd. Kalilauge, reduziert ammoniakalische Silberlsg. und FEHLINGSche Lsg., wird durch FeCl_2 violett gefärbt, entziehen kann. Das Tetrabromcyclopentanon geht an der Luft langsam, rascher in der Wärme oder in Ggw. eines Lösungsmittels, unter Verlust von HBr in Tribromcyclopentanon, $\text{C}_5\text{H}_8\text{OBr}_3$, farblose, anscheinend prismatische Krystalle aus CCl_4 , F. 57—58°, ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln, verkohlt bei ca. 160°, über. Dieses Tribromcyclopentanon addiert in CCl_4 -Lsg. 2 Atome Brom unter B. von Pentabromcyclopentanon, $\text{C}_5\text{H}_8\text{OBr}_5$, farb-

lose Krystalle aus CCl_4 , F. 93° , die oberhalb ihres F. Brom und HBr verlieren. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 1522—24. [23/12.* 1912.]) DÜSTERBEHN.

Roland Scholl und Christian Seer, *Abspaltung aromatisch gebundenen Wasserstoffs und Verknüpfung aromatischer Kerne durch Aluminiumhydrochlorid*. Das Anwendungsgebiet der pyrogenen Synthese und der Oxydation auf die Verknüpfung aromatischer Kerne durch Abspaltung von aromatisch gebundenem H ist beschränkt. Wasserfreies *Aluminiumchlorid* ist imstande, aromatisch gebundenen H schon bei verhältnismäßig niederen Temp. abzuspalten. *Benzol* liefert mit AlCl_3 bei 180° unter anderem Diphenyl, *Naphthalin* schon unter 100° 2,2'-Dinaphthyl (vgl. FRIEDEL, CRAFTS, C. r. d. l'Acad. des sciences 100. 692). Der glatte Verlauf der B. von meso-Naphthodianthron aus meso-Benzdianthron mit AlCl_3 bei 140 bis 145° (vgl. SCHOLL, MANSFIELD, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1737; C. 1910. II. 219) veranlaßte die Vf., weitere aromatische Verb. in derselben Richtung zu untersuchen. Die Verss. ergaben, daß man durch Zusammenbacken namentlich aromatischer Ketone mit AlCl_3 bei Temp. von ca. 80 — 140° besonders in solchen Fällen aromatische Kerne verknüpfen kann, wo, wie bei Perylen (SCHOLL, SEER, WEITZENBÖCK, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2202; C. 1910. II. 649) und meso-Naphthodianthron, der Austritt von H die B. neuer Ringe zur Folge hat.

Durch Zusammenbacken von α -Naphthylphenylketon mit AlCl_3 bei 140° erhält man sehr reines *Benzanthron* in guter Ausbeute; der H wird dabei nur zum kleinen Teil in freier Form entbunden (gefunden 6% der Theorie), der größte Teil wird in Reduktionsvorgängen verbraucht. Wasserfreies *Ferrichlorid*, das wegen seiner gleichzeitig kondensierenden und oxydierenden Eigenschaften gute Erfolge erwarten ließ, wirkt zwar auf α -Naphthylphenylketon unter B. von Benzanthron, bleibt aber bezüglich Ausbeute und Reinheit des letzteren weit hinter AlCl_3 zurück. — Aromatische Mono- u. Polyketone, die wenigstens eine freie Peristellung zu einem Ketoncarbonyl enthalten, erleiden durch AlCl_3 eine analoge Kondensation wie α -Naphthylphenylketon. Die 3 α -Naphthyltolylketone lassen sich leicht zu Methylbenzanthronen kondensieren; das Prod. aus α -Naphthyl-m-tolylketon ist nach BALLY identisch mit der von MAYER (franz. Pat. 407593) aus 2-Methylanthranol-9 (durch Kondensation von 4-Methyldiphenylmethan-2'-carbonsäure) mit Glycerin und H_2SO_4 dargestellten Verb. vom F. 170° , kann also nur 6-Methyl-1,9-benzanthron sein. — α -Naphthyl-p-diphenylketon liefert 7-Phenyl-1,9-benzanthron, 4-Oxy- α -(1)-naphthylphenylketon als Hauptprod. 2-Oxydihydro-1,9-benzanthron; α -Naphthyl-o-chlorphenylketon reagiert nicht. — α -(1)-Naphthylphenylketon-2'-carbonsäure (α -Naphthoyl-o-benzoesäure) gibt mit AlCl_3 bei 130° nicht die erwartete 1,9-Benzanthron-5-carbonsäure, sondern 1,2-Benzanthrachinon (*Naphthanthrachinon*) = III. — Das aus Anthrachinon-2-carbonsäurechlorid und Naphthalin nach FRIEDEL-CRAFTS neben der β -Verb. erhältliche 2-Anthrachinonyl- α -naphthylketon (IV.) gibt mit AlCl_3 unter Beteiligung der β -Stellung des Anthrachinonkernes das 6,7-Phthaloyl-1,9-benzanthron = V., das durch Chromsäure zu einer 2,3-Phthaloylanthrachinon-5-carbonsäure (VI.) abgebaut wird; letztere geht bei der Sublimation in *lin.* oder 2,3-Phthaloylanthrachinon (VII.) über. 6,7-Phthaloyl-1,9-benzanthron ist ein ausgesprochener, aus grüner Küpe kräftig färbender Küpenfarbstoff; mit schm. alkoh. KOH geht es über in ein schwarzblaues, hochmolekulares Farbprod., wahrscheinlich 6,7,6',7'-Diphthaloylviolanthron.

Die neue Methode ermöglichte auch eine direkte experimentelle Bestätigung der Verwandtschaft des seinerzeit aus 2,2'-Dimethyl-1,1'-dianthrachinonyl synthetisierten *Pyranthrons* mit *Pyren*; durch Benzoylieren von *Pyren* nach FRIEDEL-CRAFTS erhält man neben Mono- und Tribenzoylpyren ein *Dibenzoylpyren* (VIII.), das beim Verbacken mit AlCl_3 in *Pyranthron* übergeht. — 3,8-Di- α -naphthoylpyren

(X.) liefert mit AlCl_3 5,6,5',6'-Dibenzpyranthron (XI.), 3,8-Di- β -naphthoylpyren (XII.) vermutlich 7,8,7',8'-Dibenzpyranthron. Diese Farbstoffe erzeugen aus blauer Küpe bedeutend rötere Färbungen als Pyranthron, die β -Naphthoylderivate wieder rötere als die α -Verbb.

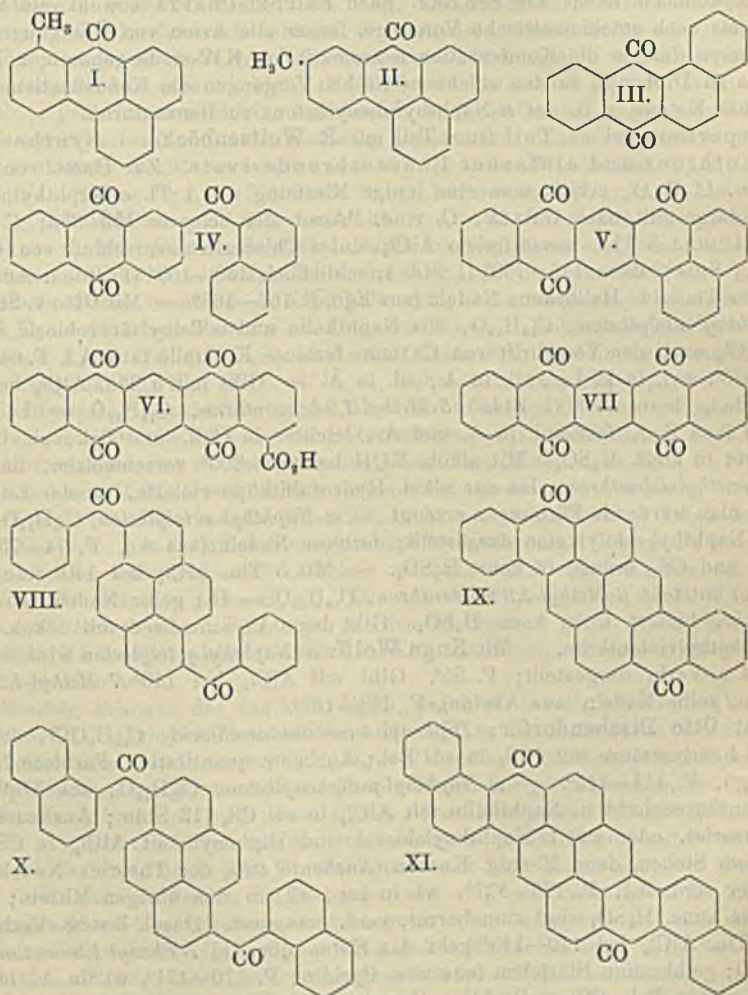
Bei der Einw. von α - und β -Naphthoylchlorid auf Pyren in Ggw. von AlCl_3 entstehen je 2 isomere Dinaphthoylpyrene und vermutlich auch bei der Einw. von Benzoylchlorid 2 isomere Dibenzoylpyrene; nur wird in letzterem Falle das zweite, vielleicht leichter l., sofort weiter benzoiliert zu Tribenzoylpyren. Die höher schm. und schwerer l. Dinaphthoylpyrene sind wegen ihres Verhaltens beim Verbacken mit AlCl_3 3,8-Derivate (X. und XII.), das niedriger schm. Di- α - u. Di- β -naphthoylpyren vermutlich 3,10-Derivate (XIV.); die Tribenzoylverb. ist 3,5,8-Tribenzoylpyren (XV.) und liefert beim Verbacken mit AlCl_3 3-Benzoylpyranthron (XVI.). — Wenn beim Pyren, wie bei anderen, leicht zu ihren Chinonen oxydierbaren Verbb. mit kondensierten Kernen Oxydation und FRIEDEL-CRAFTSsche Rk. an derselben Stelle angreifen, so müßte das Pyrenchinon an Stelle der BAMBERGER-GOLDSCHMIEDT-schen Auffassung als 3,10-Diketopyren die Konstitution eines 3,8-Diketopyrens haben. Tatsächlich erhält man aus 3,8-Dibenzoylpyren (analog X. und XII.) mit Chromsäure ein Oxydationsprod., das die charakteristische Farbenrk. des Pyrenchinons mit alkoh. NaOH zeigt; das bei der Oxydation des Pyrens entstehende Pyrenchinon ist also höchstwahrscheinlich ein 3,8-Derivat.

Das nach BALLY beim Verschmelzen von Benzanthron mit Ätzalkalien unter Abspaltung von 2 Atomen H entstehende Violanthron ist wegen seiner Ketonnatur besser „Violanthron“ zu benennen. Bei der Kondensation der durch Einw. von Cl u. Br auf Benzanthron erhältlichen Halogenbenzanthrone entsteht unter Abspaltung von Halogenwasserstoff ein halogenfreier, mit Violanthron isomerer Farbstoff, Isoviolanthron = XVII.; die Konstitution des letzteren folgt daraus, daß die zur Darst. verwendeten Halogenbenzanthrone das Halogen in dem dem Anthrachinon angegliederten Benzolkern enthalten, denn sie liefern nach BALLY mit CrO_3 und Eg. Anthrachinon-1-carbonsäure wie Benzanthron selbst. Für die Bildungsweise des Violanthrons bleibt dann nur die symmetrische Aneinanderlagerung der Benzanthronreste, entsprechend Formel XVIII., welche dadurch bestätigt wird, daß 4,4-Dibenzoyl-1,1'-dinaphthyl (XIX.) beim Verbacken mit AlCl_3 Violanthron liefert, wobei das AlCl_3 zugleich mit den Benzanthronbindungen auch die Perylenbindung zustande bringt. Das früher (l. c.) erhaltene Dibenzoylperylene liefert mit AlCl_3 kein Violanthron, weil die Benzoyle anscheinend nicht die für diese Synthese erforderlichen Stellen inne haben.

Bezüglich der Verknüpfung heterocyclischer Kerne liegen vorläufig bei Thiophenderivaten Resultate vor. α -Furyl-1-naphthylketon wird zwar beim Verbacken mit AlCl_3 kondensiert, doch war die Isolierung einheitlicher Verbb. noch nicht möglich, wahrscheinlich wegen der zu geringen Widerstandsfähigkeit des Furanringes gegen AlCl_3 . — α -Thienyl-1-naphthylketon (XX.) gibt beim Verbacken mit AlCl_3 3,4-Benzthiophanthron = XXI., ein Thiophenalogon des Benzanthrons. — Aus α -Thiophencarbonsäurechlorid und Pyren entstehen bei der FRIEDEL-CRAFTS-schen Rk. zwei isomere Di- α -thenoylpyrene; das höher schm. Isomere ist 3,8-Di- α -thenoylpyren = XXII., da es beim Verbacken mit AlCl_3 ein Thiophenalogon des Pyranthrons, das Pyrthiophanthron = XXIII., liefert; das Keton vom niedrigeren F. ist 3,10 Di- α -thenoylpyren = XXIV., und gibt bei der Kondensation mit AlCl_3 einen Farbstoff, der vermutlich die Konstitution XXV. hat.

Anwendungsbereich der neuen Methode und Wirkungsweise des Aluminiumchlorids. Die Reaktionstemp. liegt bei der neuen Methode durchweg höher als bei der von FRIEDEL-CRAFTS und ragt vielfach in ein Temperaturgebiet, in dem sich die umlagernde und „zersplitternde“ Wrkg. des AlCl_3 geltend

macht. Ein weiterer Nachteil gegenüber der FRIEDEL-CRAFTSSchen Synthesen ist, daß der entstehende H vielfach einen Teil der Kondensationsprodd. reduziert; allerdings wird diese Wrkg. durch die entgegengesetzte lockernde Wrkg. des AlCl_3 zum Teil aufgehoben. — Die aromatischen KW-stoffe werden durch AlCl_3 zum Teil schon unter 100° kondensiert, indes erleiden die primären Reaktionsprodd. leicht weitere Kondensationen. Z. B. wird das aus Benzol u. AlCl_3 bei $180\text{--}200^\circ$ entstehende *Diphenyl* bei $1\frac{1}{2}$ stdg. Weiterverbacken mit AlCl_3 bei 140° weiter kondensiert zu einem mit dem Diphenylen nicht identischen Prod.; das gleiche gilt für *o,o'*-Diphenyldiphenyl. — Speziell bei aromatischen Ketonen (s. o.) wirkt eine den Ringschluß ermöglichende Konstitution als reaktionsbeschleunigender Faktor. —



Benzophenon gibt bei 5 stdg. Verbacken mit AlCl_3 bis auf $180\text{--}220^\circ$ kein Fluorenon, bei höherer Temp. erfolgt Verkohlung. — Diphenylamin bleibt bei 2 stdg. Verbacken bei 200° zum Teil unverändert, zum Teil wird es verkoht, Azobenzol verhält sich bei 150° ebenso, Phenyl- α -naphthylamin wird dagegen schon bei 100°

kondensiert, Benzalanilin schon unter 100° zers. — Die synthetische, auch die zersplitternde Wrkg. des Aluminiumchlorids beruht anscheinend darauf, daß es die Affinitätskräfte der reagierenden Stoffe in nicht näher bestimmbarer Weise, vielfach „katalytisch“, beansprucht u. dadurch Lockerung von aromatisch gebundenem H, bezw. aliphatisch gebundenem Halogen etc. bewirkt; diese Beanspruchung kann beim Auftreten ungesättigter Gruppen so stark werden, daß es zur B. mehr oder weniger leicht dissozierbarer, molekularer Verb. mit $AlCl_3$ als Zwischenkörpern kommt. Bei der neuen Synthese beansprucht das $AlCl_3$ die Affinität der unverbundenen Kerne in solchem Maße, daß H-H schon bei geringer Temperaturerhöhung abgegeben wird, was durch Neigung zum Ringschluß noch begünstigt wird; vermutlich kommen dabei wie bei Rkk. nach FRIEDEL-CRAFTS sowohl rein katalytische, als auch stöchiometrische Vorgänge, ferner alle Arten von Übergängen vor. Zu ersteren dürften die Kondensationen aromatischer KW-stoffe gehören, z. B. des Benzols zu Diphenyl, zu den stöchiometrischen Vorgängen die Kondensationen aromatischer Ketone, z. B. des α -Naphthylphenylketons zu Benzanthron.

Experimenteller Teil (zum Teil mit R. Weitzenböck). I. Synthese des Benzanthrons und einfacher Benzanthronderivate. Zur Darst. von *Benzanthron*, $C_{17}H_{10}O$, erhitzt man eine innige Mischung von 1 Tl. α -Naphthylphenylketon (dargestellt nach CAILLE, C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 393; C. 1911. II. 1141) und 5 Tln. wasserfreiem $AlCl_3$ unter Chlorcalciumverschluss von 60 auf 115° ($\frac{1}{2}$ Stde.), dann 115—130° (1 Stde.), schließlich 130—150° (1 Stde.); Ausbeute 76% der Theorie. Hellbraune Nadeln (aus Eg.), F. 167—168°. — Mit Otto v. Seybel: α -Naphthyl-o-tolylketon, $C_{18}H_{14}O$, aus Naphthalin und o-Tolylsäurechlorid in CS_2 mit $AlCl_3$ nach der Vorschrift von CAILLE; farblose Krystalle (aus A.), F. 64°, Kp. 365—375°, swl. in k. Lg., zll. in A., sl. in Ä. — Gibt mit 5 Tln. $AlCl_3$ bei 120° ($\frac{1}{2}$ Stde.), dann 130° (1 Stde.) 5-Methyl-1,9-benzanthron, $C_{18}H_{12}O = I$; gelbe Nadeln (aus Eg.), fast unl. in A. und Ä., leichter in Chf. und Bzl., zll. in Eg., kirschrot in konz. H_2SO_4 . Mit alkoh. KOH bei 180—200° verschmolzen, liefert I. 5,5'-Dimethylviolanthron, das aus alkal. Hydrosulfitküpe violette, an der Luft rotstichig blau werdende Färbungen erzeugt. — α -Naphthyl-m-tolylketon, $C_{18}H_{14}O$, wird wie α -Naphthyl-o-tolylketon dargestellt; farblose Nadeln (aus A.), F. 74—75°, zll. in Lg. und CS_2 , orange in konz. H_2SO_4 . — Mit 5 Tln. $AlCl_3$ bei 140° (innerhalb 5 Stdn.) entsteht 6-Methyl-1,9-benzanthron, $C_{18}H_{12}O = II$; gelbe Nadeln (aus Eg.), F. 169,5°, blutrot l. in konz. H_2SO_4 . Gibt beim Verschmelzen mit alkoh. KOH 6,6'-Dimethylviolanthron. — Mit Hugo Wolff: α -Naphthyl-p-tolylketon wird wie die o- und m-Verb. dargestellt; F. 85°. Gibt mit $AlCl_3$ bei 140° 7-Methyl-1,9-benzanthron, gelbe Nadeln (aus Aceton), F. 158—159°.

Mit Otto Dischendorfer: Diphenyl-4-carbonsäurechlorid, $C_{15}H_9OCl$, aus Diphenyl-4-carbonsäure mit PCl_5 in sd. Bzl.; Ausbeute quantitativ. Farblose Nadeln (aus Lg.), F. 114—115°. — α -Naphthyl-p-diphenylketon, $C_{23}H_{16}O$, aus Diphenyl-4-carbonsäurechlorid u. Naphthalin mit $AlCl_3$ in sd. CS_2 (12 Stdn.; Ausbeute 60% der Theorie), oder aus α -Naphthoylechlorid und Diphenyl mit $AlCl_3$ in CS_2 bei 2-tägigem Stehen, dann 10-stdg. Kochen (Ausbeute 48% der Theorie). Nadeln (aus Eg. oder verd. A.), F. 136—137°, wl. in Lg., zll. in den übrigen Mitteln; konz. Lsgg. in konz. H_2SO_4 sind zinnoberrot, verd. orangerot. Durch 3-stdg. Verbacken mit 4 Tln. $AlCl_3$ bei 140—145° geht das Keton über in 7-Phenyl-1,9-benzanthron, $C_{23}H_{14}O$; gelbbraune Blättchen (aus wss. Pyridin), F. 170—171°, wl. in A., leichter in Eg., sl. in Bzl., CS_2 u. Pyridin; die rote Lsg. in konz. H_2SO_4 fluoresciert gelblich. Durch Verschmelzen mit alkoh. KOH über 200° erhält man einen blauen Farbstoff, vermutlich 7,7'-Diphenylviolanthron, der mit h., alkal. Natriumhydrosulfitlg. ein wl., blaues Kùpensalz gibt u. in dieser Suspension Baumwolle blau färbt. — Die Darst. von 4-Oxy- α -(1)-naphthylphenylketon, $C_{17}H_{12}O_2$, erfolgte durch Er-

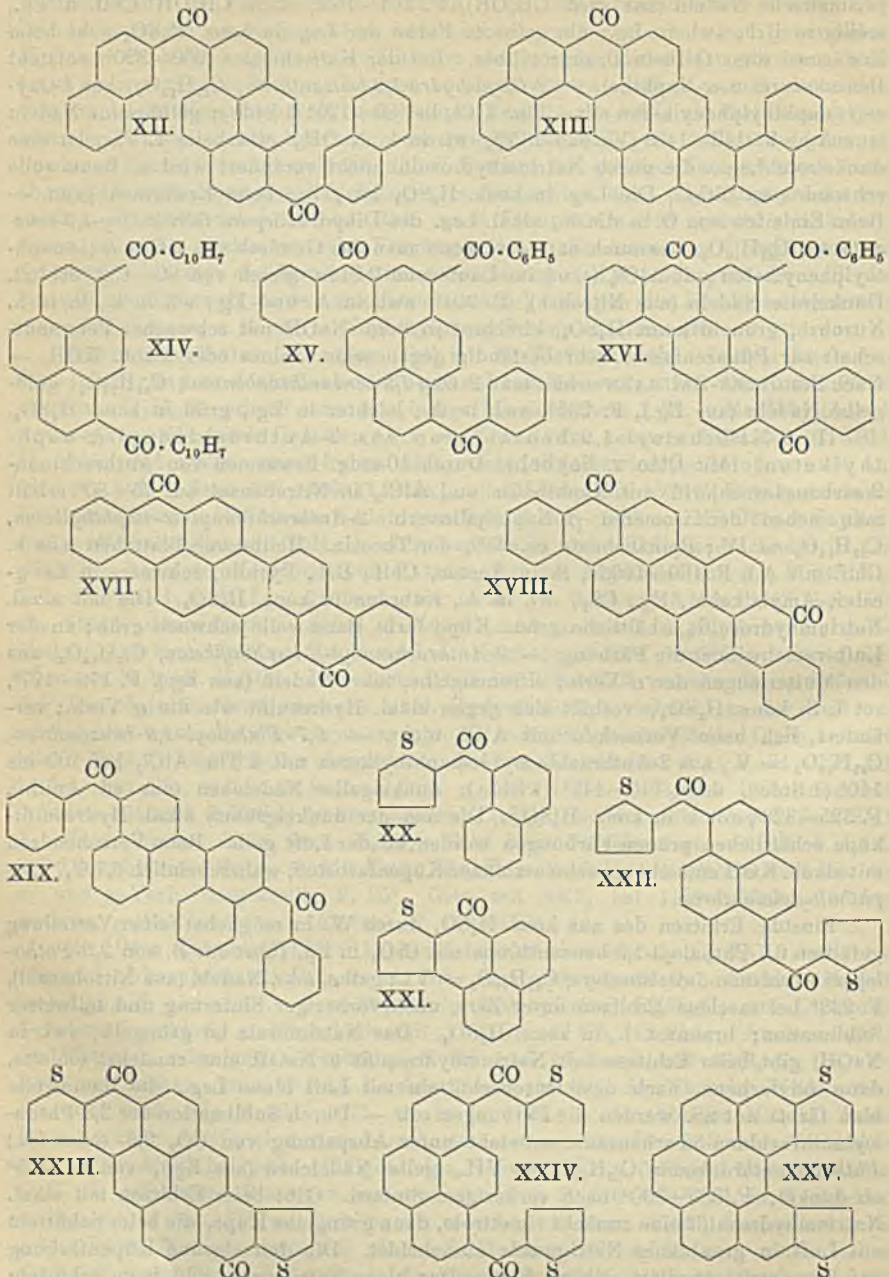
wärmen von α -Naphthol mit 2 Mol. Benzoylchlorid und $ZnCl_2$ auf dem Wasserbad, dann Spaltung des entstandenen Benzozats durch sd. alkoh. KOH. Fast farblose, prismatische Nadeln (aus verd. CH_3OH), F. $164-165^\circ$, ll. in CH_3OH Chlf. u. Eg., mäßig in Bzl, swl. in Lg.; die gelbrote Farbe der Lsg. in konz. H_2SO_4 geht beim Erwärmen über Gelb in Braunrot über. Bei der Kalischmelze ($300-320^\circ$) entsteht Benzoesäure u. α -Naphthol. — *2-Oxydihydro-1,9-benzanthron*, $C_{17}H_{14}O_2$, aus 4-Oxy- α -(1)-naphthylphenylketon mit 4 Tln. $AlCl_3$ bei $80-120^\circ$ (1 Stde.); gelbbraune Nadeln (aus A.), F. $142-143^\circ$ (Vorb. 135°), swl. in k. NaOH, gibt beim Erwärmen eine dunkelrote Lsg., die durch Natriumhydrosulfit nicht verändert wird u. Baumwolle schwach rosa färbt. Die Lsg. in konz. H_2SO_4 ist gelb, beim Erwärmen grün. — Beim Einleiten von O in die h., alkal. Lsg. des Dihydrokörpers fällt *2-Oxy-1,9-benzanthron*, $C_{17}H_{10}O_2$, das auch entsteht, wenn man das Gemisch von 4-Oxy- α -(1)-naphthylphenylketon mit $AlCl_3$ (s. o.) im Laufe von 2 Stdn. gleich von $80-150^\circ$ erhitzt. Dunkelrote Nadeln (aus Nitrobz.), F. 304° , swl. in A. und Eg., swl. in k., ll. in h. Nitrobz., grün in konz. H_2SO_4 , kirschrot in verd. NaOH mit schwacher Verwandtschaft zur Pflanzenfaser; sehr beständig gegen schin. reines oder alkoh. KOH. — Nach SCHOTTEN-BAUMANN erhält man *2-Oxy-1,9-benzanthronbenzoat*, $C_{24}H_{14}O_3$; goldgelbe Nadeln (aus Eg.), F. 236° , swl. in A., leichter in Eg., grün in konz. H_2SO_4 .

II. 6,7-Phthaloyl-1,9-benzanthron aus 2-Anthrachinonyl- α -naphthylketon. (Mit Otto v. Seybel.) Durch 10-stdg. Erwärmen von Anthrachinon-2-carbonsäurechlorid mit Naphthalin und $AlCl_3$ in Nitrobenzol auf $75-80^\circ$ erhält man neben der isomeren β -Naphthalinverb. *2-Anthrachinonyl- α -naphthylketon*, $C_{22}H_{14}O_3 = IV$; Reinausbeute ca. 25% der Theorie. Hellbraune Blättchen (aus h. Chlf. mit A.), F. $166-166,5^\circ$, ll. in Aceton, Chlf., Bzl., Pyridin, schwerer in Essigester, Amylalkohol, Eg., CS_2 , swl. in A., rotbraun in konz. H_2SO_4 . Die mit alkal. Natriumhydrosulfit erhaltliche grüne Küpe färbt Baumwolle schwach grün; an der Luft verschwindet die Färbung. — *2-Anthrachinonyl- β -naphthylketon*, $C_{22}H_{14}O_3$, aus den Mutterlaugen der α -Verb.; citronengelbe, mkr. Nadeln (aus Eg.), F. $176-177^\circ$, rot l. in konz. H_2SO_4 , verhält sich gegen alkal. Hydrosulfit wie die α -Verb.; verändert sich beim Verbacken mit $AlCl_3$ nicht. — 6,7-Phthaloyl-1,9-benzanthron, $C_{22}H_{14}O_3 = V$, aus 2-Anthrachinonyl- α -naphthylketon mit 4 Tln. $AlCl_3$ bei 100 bis 140° (1 Stde.), dann $140-145^\circ$ (1 Stde.); dunkelgelbe Nadelchen (aus sd. Anilin), F. $325-326^\circ$, rot l. in konz. H_2SO_4 . Die aus der dunkelgrünen alkal. Hydrosulfitküpe erhaltlichen grünen Färbungen werden an der Luft gelb. Beim Verschmelzen mit alkoh. KOH entsteht ein schwarzblauer Küpenfarbstoff, wahrscheinlich 6,7,6',7'-Diphthaloylviolanthron.

Einstdg. Erhitzen des aus konz. H_2SO_4 durch W. in möglichst feiner Verteilung gefällten 6,7-Phthaloyl-1,9-benzanthrons mit CrO_3 in Eg. führt zur B. von 2,3-Phthaloylanthrachinon-5-carbonsäure, $C_{22}H_{10}O_6 = VI$; gelbe, mkr. Nadeln (aus Nitrobenzol), F. 338° bei raschem Erhitzen unter Zers. nach vorheriger Sinterung und teilweiser Sublimation; braunrot l. in konz. H_2SO_4 . Das Natriumsalz ist grüngelb, swl. in NaOH, gibt beim Erhitzen mit Natriumhydrosulfit u. NaOH eine zunächst violette, dann olivfarbene, nach dem Durchschütteln mit Luft blaue Lsg., die Baumwolle blau färbt: mit SS. werden die Färbungen rot. — Durch Sublimation der 2,3-Phthaloylanthrachinon-5-carbonsäure entsteht unter Abspaltung von CO_2 2,3- (oder lin.) Phthaloylanthrachinon, $C_{22}H_{10}O_4 = VII$, gelbe Nadelchen (aus Eg.), von ca. 365° ab dunkel, F. $389-390^\circ$ nach vorherigem Sintern. Gibt beim Erhitzen mit alkal. Natriumhydrosulfit eine zunächst violettrote, dann grüngelbe Küpe, die beim Schütteln mit Luft in graublaues Natriumsalz ausscheidet. Die dunkelgrüne Küpenfärbung auf Baumwolle oxydiert sich zu Blau. Das blaue Natriumsalz gibt beim Schütteln mit Benzoylchlorid ein wenig gefärbtes Benzoat.

III. Experimenteller Ausdruck der Beziehungen zwischen Pyr-

anthronfärbstoffen und Pyren. Pyren liefert in CS_2 mit AlCl_3 und 1 Mol. Benzoylchlorid hauptsächlich Mono-, mit überschüssigen Benzoylchlorid Di- und



Tribenzoylpyren. — *3-Benzoylpyren (3-Pyrylphenylketon)*. $\text{C}_{33}\text{H}_{14}\text{O}$, gelbe Krystalle (aus A.), F. 124–125°; die violettere Lsg. in konz. H_2SO_4 wird unter B. einer in

W. l. Sulfosäure rasch orangerot. — *Pikrat*, $C_{33}H_{14}O \cdot C_6H_5O_2N_3$, orangefarbige Nadelchen (aus A.), F. 157°. — *3,5,8-Tribenzoylpyren*, $C_{37}H_{22}O_3$ = XV., gelbe Nadeln (aus Xylol), F. 239–240°, gelbstichig rot l. in konz. H_2SO_4 . — *3,8-Dibenzoylpyren*, $C_{30}H_{18}O_2$ = VIII., gelbe Nadelchen (aus A.), F. 158–160°, gelbstichig rot l. in konz. H_2SO_4 . — Die gelbe, alkoh. Lsg. des aus 3,8-Dibenzoylpyren beim Kochen mit Dichromatlg., H_2SO_4 und Eg. entstehenden braunroten Prod. wird mit etwas verd. NaOH bordeauxrot (charakteristische Rk. auf *Pyrenchinon*). — Beim Verbacken von Di- und Tribenzoylpyren mit $AlCl_3$ unter langsamem Ansteigen der Temp. werden die Benzoyl wieder abgespalten, bevor die für die B. des Benzanthroneinganges erforderliche Temp. erreicht ist. — Durch rasches Erhitzen von Dibenzoylpyren mit 8 Tln. $AlCl_3$ auf 155–160° (1 Stde.) entsteht *Pyranthron*, $C_{34}H_{14}O_2$, Ausbeute 25% der Theorie; derbe, rotbraune oder feine, rotgelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). — 3,5,8-Tribenzoylpyren liefert nach dem gleichen Verf. *3-Benzoylpyranthron*, $C_{37}H_{18}O_3$ = XVI.; metallglänzende, rotbraune Nadelchen (aus Nitrobenzol), blau l. in konz. H_2SO_4 . Die Löslichkeit in Nitrobenzol ist geringer als bei Pyranthron, die Küpe mehr violettrot, die Anfärbung etwas braunstichiger. — Hält man bei der Darst. von XVI. die Temp. um ca. 10° höher, so wird das Benzoyl langsam abgespalten, und es resultiert fast reines Pyranthron.

Mit α -Naphthoylchlorid und $AlCl_3$ in CS_2 (2 Stdn. bei Zimmertemp., 8 Stdn. Kochen) liefert Pyren in nahezu quantitativer Ausbeute ein durch sd. Eg. trennbares Gemisch von 3,8- und 3,10-Di- α -naphthoylpyren. — *3,8-Di- α -naphthoylpyren*, $C_{28}H_{22}O_2$ = X., hellgelbe, viereckige, mkr. Blättchen (aus sd. Nitrobenzol), F. 271,5 bis 273°, blaustichig rot l. in konz. H_2SO_4 . — *3,10-Di- α -naphthoylpyren*, $C_{30}H_{22}O_2$ = XIV., gelbe Blättchen (aus Xylol), F. 219–220°, blaustichig rot l. in konz. H_2SO_4 ; die Lsg. gibt bei 100–110° eine in W. l. Sulfosäure, deren gelbgrüne alkal. Lsg. beim Erwärmen mit Natriumhydrosulfid blau wird. Das Keton ist ll. in 20 Tln. Phenylhydrazin, doch bilden sich selbst bei $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen der Lsg. keine nennenswerten Mengen eines Hydrazons. — *5,6,5',6'-Dibenzopyranthron*, $C_{38}H_{18}O_2$ = XI., aus 3,8-Di- α -naphthoylpyren mit 4 Tln. $AlCl_3$ bei 140° (40 Min.); braunes, undeutlich krystallinisches Pulver (aus sd. Nitrobenzol), zll. in sd. Pyridin, blau in konz. H_2SO_4 . In der Suspension des mit h. alkal. Natriumhydrosulfid entstehenden, rotstichig blauen, wenig löslichen Kúpensalzes nimmt Baumwolle eine rein blaue Färbung an, die an der Luft in Orangerot übergeht. — Analog der α -Verbindung gibt β -Naphthoylchlorid mit Pyren und $AlCl_3$ in CS_2 ein durch Sieden des Benzol zu trennendes Gemisch von 3,8 und 3,10-Di- β -naphthoylpyren. — *3,8-Di- β -naphthoylpyren*, $C_{28}H_{22}O_2$ = XII., flache, gelbe Nadeln (aus Nitrobenzol), F. 239°, in der Kälte wl. in den gebräuchlichen Mitteln, fuchsinrot in konz. H_2SO_4 . Gibt mit sd. Phenylhydrazin ein Hydrazon, gelbe Blättchen, fast unl. in A. — *3,10-Di- β -naphthoylpyren*, $C_{30}H_{22}O_2$ = XIV., gelbe Krystalle (aus sd. Eg.), F. 195,5 bis 197°. — 7,8,7',8'-Dibenzopyranthron = XIII., aus 3,8-Dinaphthoylpyren mit 8 Tln. $AlCl_3$ bei 145–155° ($\frac{1}{2}$ Stde.); undeutlich krystallinisches, braunes Pulver mit grünem Oberflächenglanz (aus viel sd. Nitrobenz.), gibt mit h. alkal. Natriumhydrosulfid ein fast unl. blaues Kúpensalz. Baumwolle färbt sich in der sd. Suspension langsam blau, dann an der Luft orange- bis braunrot.

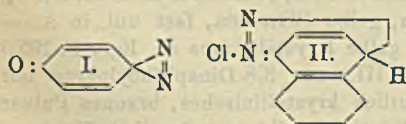
IV. Konstitution und Synthese des Violanthrons. Durch 11-stünd. Stehen, dann 6-stünd. Kochen von 1,1'-Dinaphthyl mit Benzoylchlorid und $AlCl_3$ in CS_2 erhält man *4,4'-Dibenzoyl-1,1'-dinaphthyl*, $C_{34}H_{22}O_2$, XIX.; hellgelbes, nicht krystallisierendes Pulver (aus Eg. mit W.), wl. in A. und Lg., ll. in den meisten anderen organischen Mitteln; fluoresciert in verd. Lsgg. grün, wahrscheinlich wegen eines geringen Gehaltes an Dibenzoylperylen oder Dibenzanthronyl. — Gibt bei $8\frac{1}{2}$ -stünd. Erhitzen mit 8 Tln. $AlCl_3$ auf 95–100° *Violanthron*, $C_{34}H_{16}O_2$ = XVIII.; blauschwarz, krystallinisch (aus sd. Nitrobenzol) blau mit rotbrauner Fluorescenz

l. in Nitrobenzol, blauviolett in H_2SO_4 , daraus durch W. rotviolett fällbar; gibt mit alkal. Hydrosulfit leicht eine rotviolette, rot fluoreszierende Lsg.

V. Versuche mit α -Furyl-1-naphthylketon. α -Furyl-1-naphthylketon, $C_{18}H_{10}O_2 = C_4H_3O(\alpha) \cdot CO \cdot (1)C_{10}H_7$, wurde nicht völlig rein aus Naphthalin u. Brenzschleimsäurechlorid mit $AlCl_3$ in CS_2 erhalten; zähflüssig, Kp. 360—365°. Gibt beim Verbacken mit $AlCl_3$ ein festes, braunes, nicht kristallisierbares Produkt.

VI. Versuche in der Reihe des Thiophanthrens. α -Thienyl-1-naphthylketon (α -Thenoyl-1-naphthalin), $C_{15}H_{10}OS = XX$, aus α -Thiophencarbonsäurechlorid und Naphthalin mit $AlCl_3$ in CS_2 ; fast farblose, derbe Nadeln (aus h. CH_3OH), F. 68—69°, Kp. 383°; orange l. in konz. H_2SO_4 . — Gibt mit 4 Tln. $AlCl_3$ bei direktem Erhitzen auf 140—144° 3,4-Benzthiophanthron-3, $C_{12}H_8OS = XXI$; braunes, kristallinisches Pulver (aus sd. Xylol), wahrscheinlich nicht einheitlich; sintert von 210° ab, ist bei 250° noch nicht geschm.; rotbraun l. in konz. H_2SO_4 . Durch Verschmelzen mit alkoh. KOH entsteht im Küpenfarbstoff, der aus violetter Hydrosulfitküpe auf Baumwolle Färbungen erzeugt, die an der Luft in graugrün übergehen; vermutlich ist dies die dem Violanthron entsprechende Verb. $C_{20}H_{12}O_2S_2$. — Mit Pyren und $AlCl_3$ liefert α -Thiophencarbonsäurechlorid in CS_2 bei 12-stünd. Stehen, dann 6 $\frac{1}{2}$ -stünd. Kochen ein durch sd. CH_3OH trennbares Gemisch von 3,8- und 3,10-Di- α -thenoylpyren. — 3,8-Di- α -thenoylpyren, $C_{26}H_{14}O_2S_2 = XXII$, gelbe, lanzettförmige Blättchen (aus sd. Xylol), F. 278—279°, wl. in sd. Xylol, rot in konz. H_2SO_4 . — 3,10-Di- α -thenoylpyren, $C_{26}H_{14}O_2S_2 = XXIV$, gelbe Blättchen (aus Eg.), F. 191—192°, wl. l. in konz. H_2SO_4 . — Pyrthiophanthron, $C_{22}H_{10}O_2S_2 = XXIII$, aus 3,8-Di- α -thenoylpyren mit 8 Tln. $AlCl_3$ bei schnellem Erhitzen auf 150—158° (1 Stde.); rotbraune, mkr. Nadeln (aus Nitrobenzol), blau l. in konz. H_2SO_4 . Die Küpe ist im durchfallenden Licht kirschrot, im auffallenden violettstichig und zeigt starke, braune Fluorescenz; die Anfärbung ist rot und wird an der Luft braunrot. — Unter den gleichen Bedingungen erhält man aus 3,10-Di- α -thenoylpyren den Küpenfarbstoff XXV.; dieser ist braun, seine Küpe blauviolett, die Färbungen werden an der Luft hellbraun. Die Lsg. in konz. H_2SO_4 ist rotviolett. (Monatshefte f. Chemie 33. 1—8. Januar 1912; LIEBIGS Ann. 394. 111—77. 26/11. [27/8.] 1912. Graz. Chem. Institut d. Univ.) HÖHN.

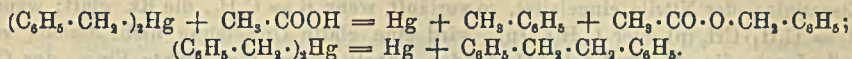
J. C. Cain, Die Interpretation optischer Untersuchungen über Diazoverbindungen. (Vgl. HANTZSCH, LIFSCHITZ, C. 1912. II. 2047.) Vergleicht man die Absorptionskurve des α -Naphthalindiazoniumchlorids mit der des d -Chinondiazids (Fig. im Original), so zeigt sich eine große Ähnlichkeit. Hieraus würde folgen, daß beide



Körper auch in ihrem molaren Bau außerordentlich ähnlich sind, was bei den Formeln des Vfs. auch der Fall ist (Chinondiazid I, α -Naphthalindiazoniumchlorid II). Ähnliche Kurven zeigen auch die übrigen, von HANTZSCH, LIFSCHITZ untersuchten Diazoniumsalze. Im Sinne der Formel des Vfs. ist es unmöglich, aus Alkylamin, Dibromallylamin und Aminoisobuttersäureester Diazoniumsalze darzustellen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 101—2. 18/1. 1913. [7/12. 1912.]) JOST.

Paul Wolff, Über das Quecksilberdibenzyl. Zur Darst. des Hg-Dibenzyls, $(C_6H_5 \cdot CH_2)_2Hg$, bringt man Mg-Späne, Benzylchlorid und etwas Jod in Ä. zur Rk., trägt $HgCl_2$ ein, erhitzt und zers. mit W. und verd. HCl. Filtriert man die äth. Lsg. und engt ein, so kristallisiert Hg-Dibenzyl aus; lange, spröde, glänzende, weiße Nadeln aus h. A.; F. 111°; ll. in A., Ä., Chlf., Eg., Bzl.; wl. in Lg. und PAe. Zerfällt, über den F. erhitzt, leicht in Hg u. Dibenzyl. Erhitzt man 1 Mol.

mit 1 Mol. Dihalogenquecksilber in A., so wird glatt ein Benzylrest durch Halogen ersetzt: $(C_6H_5 \cdot CH_2)_2Hg + HgCl = 2C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot HgCl$. Mit Eg. 2—3 Stdn. auf 170° erhitzt, zerfällt das Hg-Dibenzyl in Hg, Toluol, Benzyllessigester u. Dibenzyl:



Quecksilbermonobenzylchlorid, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot Hg \cdot Cl$, weiße, glänzende Blättchen; F. 104° . Die Verb. schm. also viel niedriger als Hg-Monophenylchlorid (F. 250°); während sich dieses leicht sublimieren läßt, zers. sich die Benzylverb. beim Erhitzen. — *Quecksilbermonobenzylbromid*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot Hg \cdot Br$; Blättchen; F. 119° . — *Quecksilbermonobenzyljodid*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot Hg \cdot J$; glänzendweiße Blättchen; F. 117° . — *Quecksilbermonobenzylcyanid*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot Hg \cdot CN$, aus Hg-Dibenzyl und $Hg(CN)_2$ in A. im Rohr bei 130° ; weiße, sehr weiche, feine Nadeln, die leicht elektrisch werden; F. 124° . — *Quecksilbermonobenzylacetat*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot Hg \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$, durch vorsichtiges Erhitzen von Hg-Dibenzyl und Hg-Acetat oder Ag-Acetat in A.; lange, glänzende Nadeln; F. 126° . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 64—66. 18/1. 1913. [4/12. 1912.] Rostock. Chem. Inst. d. Univ.) JOST.

Paul Pascal, *Beziehungen von Isomorphismus in der Reihe der Organometallverbindungen*. — III. *Derivate der zweiwertigen Metalloide*. (Vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] 11. 595; C. 1912. II. 428.) Durch fraktionierte Krystallisation in einem Gemisch von fester CO_2 und Aceton gelang es dem Vf., das Untersuchungsmaterial, $(C_6H_5)_2O$, $(C_6H_5)_2S$, $(C_6H_5)_2Se$, $(C_6H_5)_2Te$, in reiner Form zu erhalten. Mit Ausnahme des Phenyltellurids, welches schwach ambrafarben ist, bildeten die 4 Metallverb. in reinem Zustande farblose, über 1 cm lange Krystalle, die zu einer farblosen Fl. schm. — *Phenyloxyd*, F. $+26^\circ$, *Phenylsulfid*, F. $-21,5^\circ$, *Phenylselenid*, F. $+2,5^\circ$, *Phenyltellurid*, F. $+4,2^\circ$. Die Ergebnisse der thermischen Unters. bestätigten auch hier die chemischen Eigenschaften. Mischungen von Phenylsulfid und -selenid bildeten ein Minimum vom F. $-26,7^\circ$, welches 5% Selenid u. 95% Sulfid enthielt, solche von Selenid und Tellurid ein bei $-4,2^\circ$ schm. Minimum, welches 80,40% Selenid enthielt. Die Gemische von Sulfid und Tellurid gaben eine Kurve vom gleichen Typus mit einem Minimum von $-30,7^\circ$, entsprechend einer Zus. von 83,42% Sulfid u. 16,58% Tellurid. Phenylsulfid, -selenid u. -tellurid sind also je zu zweit isomorph. Die Gemische von Phenyloxyd u. -sulfid wurden durch 2 Reihen von Krystallen charakterisiert, von denen die einen höchstens 4,5% Phenyloxyd, die anderen höchstens 53% Phenylsulfid enthielten. Diese Grenzkristalle können ein eutektisches Gemisch mit dem F. $-27,7^\circ$ u. einer Zus. von 86,7% Sulfid u. 13,3% Oxyd bilden. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 11. 1030 bis 1037. 20/12. 1912. Lille. Fak. d. Wiss.) DÜSTERBEHN.

J. Troeger und W. Kroseberg, *Über Arylsulfon- α, α -dihalogenacetonitrile, $RSO_2 \cdot CX_2 \cdot CN$, und über eine eigenartige Reduktion solcher Halogenverbindungen*. Von den Na-Verb. von Oximen der Arylsulfonformylecyanide, $RSO_2 \cdot C(NONa)CN$ (vgl. TROEGER, LUX, Arch. der Pharm. 247. 624; C. 1910. I. 631), hätte man erwarten können, daß sie bei der Hydrolyse mit verd. Säuren NONa gegen O austauschen würden. Praktisch hat sich bisher dieser Austausch, der somit von einer Verb. $RSO_2 \cdot CH_2 \cdot CN$ zu einer Verb. $RSO_2 \cdot COCN$ hätte führen müssen, nicht ermöglichen lassen. Um möglicherweise durch einen Ersatz von Halogenatomen durch O zu Verb. $RSO_2 \cdot CO \cdot CN$ zu gelangen, wurden solche dibromierte und vor allem dichlorierte Arylsulfonacetonitrile bereitet. Die Bromverb. boten hinsichtlich ihrer Darst. keine Schwierigkeiten; dagegen führte die Einw. von Chlorgas auf die Na-Salze der Oxime, $RSO_2 \cdot C(NONa)CN$, immer nur zu öligen Prodd. Dafür, daß diese

Na-Salze gegenüber Cl und Br nicht das gleiche Verhalten zeigen, spricht auch die Analyse der öligen Prodd., bei welcher durchschnittlich nur halb so viel Cl gefunden wurde, als einer Dichlorverb. $\text{RSO}_2 \cdot \text{C}(\text{Cl}_2)\text{CN}$ entspricht. Wird Cl in Eisessigsig. der Nitrile eingeleitet, so verläuft, wenn $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, die Rk. glatt; wenn $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ (p) oder $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$ (p), wird eine glatte Umsetzung nicht erzielt, so daß durch die das Radikal belastenden Substituenten die direkte Einw. des Cl erschwert erscheint. Bei Einw. von Cl auf ätzalkalische Lsg. tritt zwar Chlorierung in der CH_2 -Gruppe ein, doch führt diese Rk. unter Abspaltung der CN-Gruppe zu chlorierten Sulfonen, $\text{RSO}_2\text{CHCl}_2$, deren Entstehung wahrscheinlich so zu erklären ist, daß CN zu COOH verseift u. aus der intermediär entstandenen Carbon-säure dann CO_2 abgespalten wird.

Als ein zu einer allgemeinen Darst. von Arylsulfon- α, α -dihalogenacetonitrilen geeignetes Verfahren hat sich die Einw. von naszierendem Cl auf die Arylsulfonacetonitrile erwiesen. Diese Dihalogenverb. zeigen eine eigenartige Reduktionsrk.: Die Einw. von benzolsulfonsaurem Salz, also eines neutralen Salzes, in alkoh. Lsg. in der Wärme führt nämlich unter Ersatz der beiden Cl-Atome durch H in die halogenfreien Ausgangsnitrile zurück, wobei der Rest der *Benzolsulfonsäure* durch die Hydroxylionen des W. zu Benzolsulfosäure oxydiert wird.

Experimenteller Teil. Aus Benzolsulfonacetonitril und Chlor in Eg. entsteht *Benzolsulfon- α, α -dichloracetonitril*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{CN}$; Prismen (aus A.); F. 57°; ll. in Eg. und Ä., unl. in W. u. NaOH; entsteht auch aus Benzolsulfonacetonitril mit naszierendem Cl (mit Chlorkalk u. Eg.). — *p-Chlorbenzolsulfon- α, α -dichloracetonitril*, $\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{CN}$; aus p-Chlorbenzolsulfonacetonitril mit naszierendem Chlor; Nadeln (aus A.); F. 96–97°. — *p-Brombenzolsulfon- α, α -dichloracetonitril*, $\text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{CN}$; aus p-Brombenzolsulfonacetonitril; derbe Nadeln (aus A.); F. 105–106°. — *p-Jodbenzolsulfon- α, α -dichloracetonitril*, $\text{J} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{CN}$; aus p-Jodbenzolsulfonacetonitril; flache Prismen (aus A.); F. 111–112°. — *p-Toluolsulfon- α, α -dichloracetonitril*, $\text{C}_7\text{H}_7 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{CN}$; Nadeln (aus A.); F. 92°. — *α -Anisolsulfon- α, α -dichloracetonitril*, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3) \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{CN}$; aus o-Anisolsulfonacetonitril (F. 84–85°); derbe Nadeln (aus A.); F. 121°. — *p-Phenetolsulfon- α, α -dichloracetonitril*, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{CN}$; aus p-Phenetolsulfonacetonitril (F. 140 bis 141°); Prismen (aus PAe. u. Lg.); F. 95°. — *Pseudocumolsulfon- α, α -dichloracetonitril*, $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{CN}$; aus Pseudocumolsulfonacetonitril (F. 110–111°); derbe Prismen (aus A.); F. 103–104°. — *α -Naphthalinsulfon- α, α -dichloracetonitril*, $\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{CN}$; aus α -Naphthalinsulfonacetonitril; schwach gefärbte Nadeln (aus A.); F. 118°.

p-Toluolsulfon- α, α -dibromacetonitril, $\text{C}_7\text{H}_7 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{CBr}_2 \cdot \text{CN}$; aus p-Toluolsulfonacetonitril und Brom; Prismen (aus A.); F. 121°. — *o-Anisolsulfon- α, α -dibromacetonitril*, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{CBr}_2 \cdot \text{CN}$; Prismen (aus Lg.); F. 123°. — *p-Phenetolsulfon- α, α -dibromacetonitril*, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{CBr}_2 \cdot \text{CN}$; Nadeln (aus A.); F. 118°. — *Pseudocumolsulfon- α, α -dibromacetonitril*, $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{CBr}_2 \cdot \text{CN}$; Prismen (aus A.); F. 123°. — *α -Naphthalinsulfon- α, α -dibromacetonitril*, $\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{CBr}_2 \cdot \text{CN}$; schwach gelb gefärbte Nadeln; F. 146°.

Benzolsulfon- α, α -dichloracetonitril und benzolsulfonsaures Natrium reagieren unter B. von Benzolsulfonacetonitril. In gleicher Weise (mit benzolsulfonsaurem Na) wurden reduziert p-Chlorbenzolsulfon- α, α -dichloracetonitril zu p-Chlorbenzolsulfonacetonitril; p-Brombenzolsulfon- α, α -dichloracetonitril zu p-Brombenzolsulfonacetonitril u. p-Jodbenzolsulfon- α, α -dibromacetonitril zu p-Jodbenzolsulfonacetonitril.

Die Einw. einer Jodjodkaliumlg. auf die in W. l. Oximsalze, $\text{RSO}_2 \cdot \text{C}(\text{NONa}) \cdot \text{CN}$, ergibt Kaliumsalze der Oximverb., z. B. entsteht das *Kaliumsalz des Oxims des Benzolsulfonformyleyanids*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}(\text{NOK}) \cdot \text{CN}$ (goldgelbe, glänzende Blätter) aus dem Na-Salz des Oxims mit KJ_2 . — Eine *Natriumverb. des p-Chlorbenzolsulfon-*

acetonitrils, $\text{ClC}_6\text{H}_4\cdot\text{SO}_2\cdot\text{CH}(\text{Na})\text{CN}$, wurde erhalten durch Einw. von Na-Äthylat auf das *p*-Chlorbenzolsulfonacetonitril. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 87. 67—83. 20/12. 1912. Pharmaz.-chem. Lab. techn. Hochschule Braunschweig.) BЛОСН.

N. Puschin und S. Grebenschtschikow, *Das *p*-t-Diagramm für *p*-Azoxyanisol und α -Naphthylamin*. Da die Veränderung der Temp. beim Übergang eines Stoffes aus einem Aggregatzustand in den anderen durch die Veränderung zweier Faktoren bewirkt wird: der Differenz der Volumina beider Phasen und der latenten Umwandlungswärme, so können für die Unters. des *p*-t-Diagrammes eines Stoffes, sowohl die manometrische Methode, wo der Druck bei gegebener Umwandlungstemp. bestimmt wird, oder die pyrometrische Methode, wo die Umwandlungstemp. bei bestimmten Drucken ermittelt wird, verwendet werden, Vff. arbeiteten nach der ersteren von TAMMANN ausgearbeiteten Methode. Bis zu Drucken von 300 Atm. ist das *p*-t-Diagramm für *p*-Azoxyanisol bereits von HULETT ermittelt worden (Ztschr. f. physik. Ch. 28. 629; C. 99. I. 1146). Den Vff. gelang es, dieses Diagramm bis zu den Drucken beim F. von 1088 kg und den Drucken beim Umwandlungspunkt von 2645 kg pro qcm zu bestimmen. Die geringe Volumveränderung beim F. des *p*-Azoxyanisols erschwerte die Ausführung der Messungen nach der manometrischen Methode, obgleich auch bei hohen Drucken von 1088 kg pro qcm die Erscheinungen des Schmelzens und Krystallisierens ebenso deutlich wie bei kleineren Drucken beobachtet werden konnten. Das Gleichgewicht stellt sich aber sehr rasch ein, und schon nach 2—3 Minuten sind die Angaben des Manometers konstant. Auch bei höheren Drucken läßt sich die Abhängigkeit der F.-Temp. vom Druck nach der von HULETT angegebenen Formel $t_p = 135,9^\circ + 0,03949 p$ wiedergeben. Die Resultate der Messungen des Druckes beim F. u. Umwandlungspunkt für *p*-Azoxyanisol sind in folgender Tabelle zusammengestellt. P_1 — Druck beim F.; P_2 — beim Umwandlungspunkt in kg pro qcm:

Temp.	117,3°	133,0°	135,9°	140,0°	145,0°	155,0°	160,0°	165,0°	170,0°	175,0°	180,0°
P_1	1	665	—	905	1070	1412	1662	1885	2112	2373	2645
P_2	—	—	1	—	—	490	608	735	873	980	1088

Die Umwandlungstemp. des *p*-Azoxyanisols bis zu Drucken von 2000 kg pro qcm, kann als lineare Funktion des Druckes betrachtet werden, sie läßt sich durch $t_p = 117,3^\circ + 0,02560 p$ wiedergeben. Bei Drucken über 2000 kg neigt sich die Umwandlungskurve zur Druckachse u. ist den Schmelzkurven der Stoffe, welche unter Kontraktion krystallisieren, sehr ähnlich.

Da die Ableitungen $\frac{dT_1}{dp}$ und $\frac{dT_2}{dp}$ (T_1 = Schmelztemp.; T_2 = Umwandlungstemp.) bedeutend untereinander differieren (0,0395 und 0,0256), und die *p*-t-Kurve für die FF. bis zu Drucken von 1088 kg geradlinig verläuft, läßt sich folgern, daß mit der Zunahme des Druckes das Gebiet der fl. Krystalle immer größer wird, und sowohl die Veränderungen des Volumens, wie der Umwandlungswärme konstant sind. Hieraus ergibt sich, daß die Realisierung des kritischen Punktes Krystall-Flüssigkeit für flüssigkrystallinische Stoffe auf dieselben Schwierigkeiten stößt, wie bei anderen Stoffen. Das von OSTWALD angegebene Argument für die Existenz eines kritischen Punktes beim Übergang Flüssigkeit-Krystall muß als nicht erfüllt hingestellt werden.

Für α -Naphthylamin finden die Vff., daß die *p*-t-Kurve bis zu Drucken von 3000 kg pro qcm geradlinig verläuft. Wenn nach den Angaben von DAMIEN (C. r. d. l'Acad. des sciences 112. 785; C. 1891. I. 953) ein Maximum vorliegt, so liegt dasselbe nicht unter 15500 kg. Die Abhängigkeit der F.-Temp. vom Druck wird wiedergegeben durch $t_p = 48,5^\circ + 0,01723 p - 0,000000555 p^2$; hiernach würde ein

Maximum bei der Temp. 182° und einem Druck von 15500 kg vorhanden sein. Bei Drucken über 3000 kg wurde eine Neigung der Kurve zur Druckachse konstatiert. Die für Naphthylamin erhaltenen Drucke beim F. sind die folgenden:

Temp.	48,5°	55,0°	60,0°	65,0°	70,0°	75,0°	80,0°	85,0°	90,0°	95,0°
P	1	455	755	1020	1310	1610	1950	2270	2630	2995

(Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 44. 1728—36. 8/12. 1912. St. Petersburg. Elektrotechnisches Inst. Chem. Lab.)
FISCHER.

A. Mailhe, Nitroderivate des m-Kresyläthers. Bei der Nitrierung des Ä. in Eg.-Lsg. in der Kälte erhält man das *Mononitroderivat*, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2) \cdot \text{CH}_3$, feste, nicht krystallisierbare M., F. 48°, K_p_{20} 245—250°, liefert durch Reduktion mittels Fe und Essigsäure ein Amin, welches mit Chlorkalk eine violette, bald in Rot übergehende Färbung gibt. Läßt man während der Nitrierung die Temp. auf 80—90° steigen, so entsteht neben den in Ä. l. Mononitroderivat das in Ä. unl. *p-Dinitroderivat*, $(\text{NO}_2)(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)(\text{CH}_3)$, klinorhombische Prismen aus A., F. 112°. Trägt man den m-Kresyläther unter Kühlen direkt in rauchende HNO_3 ein, so erhält man nach der Behandlung des Reaktionsprod. mit W. eine Paste, der man das Dinitroderivat ziehen kann. Wird der Rückstand mit rauchender HNO_3 u. H_2SO_4 - HNO_3 -Gemisch behandelt, so liefert er *2,4,2',4'-Tetranitro-m-kresyläther*, weißes, amorphes Pulver, F. 203°. — Wird der m-Kresyläther in konz. H_2SO_4 gel. und die Lsg. dann, anfänglich unter Kühlung, weiterhin unter Erwärmen bis auf 80—90°, tropfenweise mit rauchender HNO_3 versetzt, so erhält man ein weißes Pulver, dem durch sd. A. *2,2,2',2'-Tetranitro-m-kresyläther*, längliche, hexagonale Blättchen, F. 147°, entzogen werden kann, während das *2,4,2',4'-Tetranitroderivat* ungel. bleibt. Wird letzteres Prod. mehrere Stdn. mit rauchender HNO_3 gekocht, so geht es in feine Nadeln vom F. 203° über. Durch Kochen mit konz. Kalilauge wird das Tetranitroderivat in *Dioxydinitro-m-kresyläther*, schwarzes, krystallinisches Pulver, F. gegen 300° unter Zers., verwandelt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 1524—26. [23/12.* 1912.])
DÜSTERBEHN.

Efsio Mameli, Über das Cubebin. IV. Mitteilung. *Über den Isocubebinäther.* (III. Mitteilung vgl. Gazz. chim. ital. 39. I. 404—508; C. 1909. II. 456.) Mitbearbeitet von **Giacomo Bellinzoni**. Das Cubebin verhält sich wie ein Glykol. Ebenso wie das Pinakon beim Behandeln mit wasserentziehenden Mitteln zwei neue Körper (α - und β -Pinakolin) liefert, entstehen auch aus dem Cubebin bei gleicher Behandlung neben dem bekannten Cubebinäther geringe Mengen einer Substanz, welche einen etwas höheren F. zeigt als Cubebinäther. Unter geeigneten Bedingungen — Einw. geringer Mengen konz. H_2SO_4 auf die möglichst gesättigte Lsg. des Cubebins in Essigsäure — wird diese Nebenkr. zur Hauptkr. Die neue Verb., vom Vf. *Isocubebinäther* genannt, hat dieselbe empirische Zus. wie Cubebinäther, und ist wie dieser ebenfalls ein innerer Äther. Er ist ein gut krystallisierender Körper und ist opt.-akt. Er enthält weder Carbonyl-, noch Hydroxylgruppen, wird also auch von den entsprechenden Reagenzien nicht verändert. Er besitzt keine ungesättigte Natur, da Br u. KMnO_4 ohne Einw. auf ihn sind. Wird auch beim Erhitzen auf höhere Temp., sowie durch 24-stdg. Einw. von W., bezw. Ammoniak bei 150° nicht verändert. Aus diesen Eigenschaften schließt Vf., daß der Isocubebinäther ein komplexes inneres Oxyd ist. Von oxydierenden Agenzien wird er nur schwierig angegriffen. Dabei entsteht als Hauptprod. *Piperonylsäure* neben CO_2 , Essigsäure und Oxalsäure. Von reduzierenden Agenzien, selbst von Na und Amylalkohol oder von Natriumamalgam, wird der Isocubebinäther nicht angegriffen, dagegen erleidet er beim Kochen mit verd. Säuren, besonders mit

verd. HCl, unter Rückfluß fast quantitative Umwandlung in *Cubebinol*, so daß man in dieser Rk. ein bequemes Mittel zur Darst. dieses Alkohols hat.

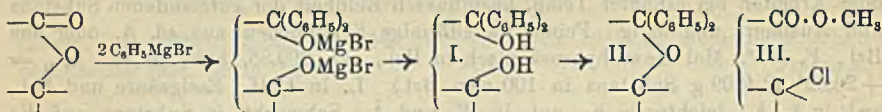
Experimenteller Teil. *Isocubebinäther*, $C_{30}H_{48}O_6$. Darst. Man fügt zu einer konz. Lsg. von Cubebin in 99%ig. Essigsäure geringe Mengen von konz. H_2SO_4 (je 1 cem auf 4 g Cubebin) bei gewöhnlicher Temp. Ein Überschuß von H_2SO_4 oder Arbeiten bei erhöhter Temp. beeinflussen Reinheit der entstandenen Substanz und Ausbeute ungünstig. Feine, nadelförmige Schüppchen aus sd. A. oder aus Bzl, F. 157°, Mol.-Gew. hygroskopisch in Bzl., gef. 299,85, ber. 338,18. $[\alpha]_D^{20} = +26,02^{\circ}$ (2,4809 g Substanz in 100 cem Bzl.). L. in Chlf., Essigsäure und Bzl., swl. in k. A., leichter in h., unl. in W. und Ä. Schmeckt, in Substanz auf die Zunge gebracht, fade, in alkoh. Lsg. bitter. Beim Übergießen mit konz. H_2SO_4 färbt sich die Substanz plötzlich rot, bezw. dunkelviolet, während die Säure eine lebhaft rote Färbung annimmt. *Isocubebinäther* reagiert nicht mit Phenylhydrazin, Hydroxylamin, Semicarbazid und Benzsulphhydroxamsäure, gibt weder die LEGALsche Rk., noch die SCHIFFsche Farbenrk., enthält also keine Carbonylgruppen. Fällt weder aus ammoniakalischer Silberlsg., noch aus FEHLINGScher Lsg. das Metall. Er reagiert auch nicht mit Acetanhydrid und ebenso nicht mit dem Reagens von DENIGÈS (Ann Chim. et Phys. 18 391. 394), was auf die Abwesenheit von Hydroxylgruppen schließen läßt. Essigsäure allein, ohne Ggw. geringer Mengen starker Mineralsäuren, übt keine wasserentziehende Wrkg. auf das Cubebin aus.

Einwirkung starker Mineralsäuren auf *Isocubebinäther*. *Cubebinol*, $C_{30}H_{48}O_6$. B. durch $\frac{1}{4}$ -stdg. Kochen von *Isocubebinäther* mit 15%ig. HCl. (Kry-stalle aus A., F. 92°; Acetylderivat F. 71°.) Daneben entstehen geringe Mengen einer harzartigen, ziegelroten, in A. l. Substanz, deren Quantität für eine genauere Unters. nicht ausreichte. Bei Anwendung von verd. H_2SO_4 entstanden nur geringe Mengen *Cubebinol*, während die Hauptmenge des Ausgangsprod. unverändert wiedergewonnen wurde. (Gazz. chim. ital. 42. II. 546—50. 9/11. [Oktober] 1912. Pavia. Allgem. Chem. Inst. der Univ.) CZENSNY.

Efsio Mameli, Über das Cubebin. V. Mitteilung. Oxydation des Cubebins mit Alkalihypobromit. (IV. Mitteilung s. vorsteh. Ref.) Mitbearbeitet von Luigi De Micheli. Das Cubebin besteht aus zwei Piperonylkernen u. einem mittleren Teil $-C_6H_8(OH)_2-$, dessen Konstitution noch unbekannt ist. Er enthält wahrscheinlich einen Tri-, Tetra- oder Pentamethylenring, ein Hexamethylen ist ausgeschlossen, da eine der OH-Gruppen primär ist. Vf. hat versucht, die Konstitution des mittleren Teiles durch Abbau mittels Oxydation festzustellen. Nach vielen Verss. hat er in den Alkalihypobromiten ein geeignetes Mittel gefunden. Er erhielt so aus Cubebin, das in starkem Alkali suspendiert wurde, u. Natriumhypobromit die *Oxycubebinsäure*. Dieselbe ist instabil und kann nur unter besonderen Bedingungen in freiem Zustande erhalten werden, da sie meist von selbst unter Wasserverlust in *Cubebinolid*, $C_{30}H_{48}O_6$, übergeht. Dieses ist ein Lacton, da es in der Kälte in Alkalihydraten und -carbonaten kaum l. ist, dagegen beim Kochen unter Salzbildung langsam in Lsg. geht. Das Na-Salz enthält auf je ein Mol. S. ein Metallatom, die Salze der alkal. Erden dagegen auf ein Metallatom je zwei Mol. Säure. Auch durch Titration mit NaOH in A. hat Vf. den Beweis für die Lactonnatur des *Cubebinolids* erbracht.

Bei der Einw. von Organomagnesiumverbb. auf das Lacton treten zwei neue Reste in das Molekül ein. So erhielt Vf. bei der Einw. von C_6H_5MgBr primär ein Glykol (I.). Da in diesem Glykol die beiden OH-Gruppen dieselbe Stellung im Molekül annehmen müssen, wie im Cubebin selber, so zeigen sie auch hier die Tendenz, unter Wasseraustritt ein inneres Oxyd (II.) zu bilden (vgl. vorsteh. Ref.).

Diese Tendenz wird durch die Anwesenheit der beiden Phenylgruppen noch verstärkt, so daß man als Endprod. der Rk. gar nicht erst das Glykol, sondern sofort das innere Oxyd (II.) erhält. Dieses enthält keine Hydroxyl- u. keine Keto-, bezw. Aldehydgruppen mehr und zeigt in seinem Verhalten Ähnlichkeit mit Cubebinäther einerseits und mit Isocubebinäther andererseits. Bei der Einw. von gasförmigem



HCl auf die methylalkoh. Lsg. des Lactons erhält man einen *chlorhaltigen Ester*, $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{Cl}$ (III.), welcher beim Verseifen mit Ätzalkalien das Lacton zurückliefert. Die Oxydation des Cubebins unter B. des Lactons (II.) erklärt Vf. folgendermaßen: Von den zwei Hydroxylgruppen des Cubebins ist eine primär, die andere sekundär, bezw. tertiär. Bei der Oxydation mit Hypobromit wird nur die sekundäre, bezw. tertiäre vermutlich unter Öffnung des Polymethylenringes angegriffen. (Beweis: Das Cubebinol, welches nur eine primäre OH-Gruppe besitzt, wird unter denselben Bedingungen nicht verändert). Ferner kommt Vf. zu dem Schluß, daß die nicht-primäre Alkoholgruppe sekundär sein und an dem Polymethylenring sitzen muß. Die Stellung der beiden Hydroxylgruppen zueinander ist wahrscheinlich 1 zu 4; dafür spricht die Instabilität der *Oxycubebinsäure* u. ihre leichte Umwandlung in das Lacton, sowie die Stabilität dieses letzteren gegen Alkalien. Diese Annahme wird andererseits auch gestützt durch die Beständigkeit des im Cubebinäther, bezw. Isocubebinäther enthaltenen heterocyclischen O-haltigen Ringes gegen Aufspaltung. Außerdem hat Vf. noch durch Einw. von verd. HNO_3 auf das Lacton ein *Dinitroderivat* vom F. 183—184°, und durch Einw. von Br in A. ein *Dibromderivat* vom F. 137°, welches noch Lactoneigenschaften besitzt, hergestellt.

Experimenteller Teil. *Lacton der Oxycubebinsäure, Cubebinolid*, $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_6$. B. aus Cubebin u. frischbereiteter, stark alkal. Natriumhypobromitlsg. bei gewöhnlicher Temp. Büschel aus A. (wobei die Temp. 30—40° nicht übersteigen darf); F. 63—64°. L. in A., Methylalkohol, Propylalkohol, Butylalkohol, Amylalkohol, Benzylalkohol, Aceton, Essigsäure, Toluol und Chlf.; unl. in PAe. und Lg. Ist optisch-aktiv, $[\alpha]_D^{16} = +33,69^\circ$ (4,14 g Substanz in 100 cem Chlf.). Entfärbt nicht Bromwasser und reduziert weder ammoniakalische Silberlsg., noch FEHLINGSche Lsg.; wird durch Aufkochen mit Acetanhydrid, sowie durch Einw. von HBr in essigsaurer Lsg. nicht verändert. Gibt mit konz. H_2SO_4 und Gallussäurelsg. die für Dioxymethylenkörper charakteristische Farbenrk. (Rk. von LABAT, Bull. Soc. Chim. de France 5. 230. 745). Wird weder von metallischem Na, noch von Na-Amalgam in absol. alkoh. Lsg. angegriffen. — *Oxycubebinsäure*. Na-Salz, $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_7 \cdot \text{Na}$. Wasserhaltige, feine Nadelchen aus wss. A., schm. wasserhaltig bei 70°, wird wieder fest und schm. zum zweiten Male bei ca. 250°; das wasserfreie Salz schm. bei 205—207°. Die von Zanda ausgeführte physiologische Unters. ergab, daß das Na-Salz auf Mäuse bei subcutaner Einspritzung in einer Dosis von mehr als 0,3 g pro kg Körpergewicht keine Wrkg. ausübt. — Ca-Salz, $(\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_7)_2\text{Ca}$. Wasserfreie Krystalle aus wss. A. Schm. nicht, sondern zers. sich beim Erhitzen. Ba-Salz, $(\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_7)_2\text{Ba}$, analog dem Ca-Salz.

Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf das Lacton. *Di-phenylderivat*, $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_6$ oder $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_6$. B. aus Cubebinolid u. Phenylmagnesiumbromid in absol. Ä. Weiße Blättchen aus A.; F. 136—137°; ist optisch-aktiv; $[\alpha]_D^{16} = -178,78^\circ$ (5,971 g Substanz in 100 cem Chlf.). Ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von PAe. Unl. in Alkalihydraten und -carbonaten. Wird ebenso wie der Isocubebinäther (vgl. vorsteh. Ref.) von Na in sd. A., bezw.

Amylalkohol nicht angegriffen und widersteht auch der Einw. von verd. (15%ig.) HCl im Rohr bei 140°. Gibt sehr scharf die LABATSche Rk. Entfärbt nicht Br in Chlf.-Lsg., reduziert weder ammoniakalische Silberlösung, noch FEHLINGSche Lsg. Gibt mit H₂SO₄ eine rötlichgraue Färbung, aber nicht die gewöhnliche Rk. der Cubebinderivate. Die Einw. von Magnesiummethyl- und -äthyljodid verläuft nicht so leicht und führt auch nicht zu gut kristallisierenden Verbb.

Esterifizierung des Cubebinolids. *Chlorhaltiger Ester*, C₃₁H₅₁O₂Cl. B. aus Cubebinolid, Methylalkohol und HCl. Dünne, transparente Lamellen aus sd. A.; F. 95°. Ll. in Methylalkohol, A., Ä., Bzl., Aceton, Chlf., Essigsäure u. Toluol, wl. in Lg., unl. in PAe. Ist optisch-aktiv; $[\alpha]_D^{18} = +13,89^\circ$ (4,789 g Substanz in 100 ccm Chlf.). Beim Kochen mit Anilin, Chinolin und Gemischen von Essigsäure und Natriumacetat wird das Halogen eliminiert. In den entstandenen Körpern läßt sich die Anwesenheit einer Doppelbindung mit Br oder mit KMnO₄ nicht konstatieren. Bei der Verseifung des Esters mit alkoh.-wss. KOH wird das Cubebinolid wieder erhalten. (Gazz. chim. ital. 42. II. 551–66. 9/11. [Oktober] 1912. Pavia. Allgem. Chem. Inst. d. Univ.) CZENSNY.

A. Kailan, *Über die Einwirkung von ultraviolettem Licht auf o-, m- und p-Nitrobenzaldehyd, sowie auf Benzaldehyd selbst.* (Vgl. Monatshefte f. Chemie 33. 71; C. 1912. I. 1286, sowie die folgenden Referate.) Der Vf. untersuchte die Einw. von ultraviolettem Licht (aus einer Hg-Lampe bei 220 Volt Netzspannung und 2½ Ampère Stromstärke) auf Nitrobenzaldehyd und Benzaldehyd in alkoh. und benzolischen Lsgg. Es zeigte sich, daß die B. von Nitrobenzoesäure, bezw. Benzoesäure in Quarzgefäßen durchweg größer als in Glasgefäßen ist. Bei beiden Aldehyden ist die Säurebildung in Bzl. beträchtlicher als in A.; in Benzollsgg. nimmt sie rasch ab, wenn man die Verss. in den mit alkoh. NaOH neutralisierten Lsgg. wiederholt — eine Erscheinung, die auf die beim Alkoholzusatz zum Bzl. auftretende Trübung zurückzuführen ist. Der Einfluß der Konzentration auf die Rk. äußert sich in der Weise, daß bei beiden Aldehyden die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Konzentration wächst, jedoch bedeutend langsamer als diese. Aus o-Nitrobenzaldehyd bildet sich unter gleichen Bedingungen etwa doppelt soviel S. wie aus Benzaldehyd. Bei Vergrößerung des Lampenabstandes nimmt die Säurebildung langsamer ab als proportional dem Quadrat der Entfernung. Es konnte gezeigt werden, daß in den Lsgg. eine sehr bedeutende Absorption der wirksamen Strahlen stattfindet. Bei der Bestrahlung von o-Nitrobenzaldehyd entsteht wahrscheinlich noch eine S. von niedrigerem Äquivalentgewicht als o-Nitrobenzoesäure. p- und m-Nitrobenzaldehyd zeigen sowohl in Lsg. als auch in fester Form im Verhältnis zur o-Verb. nur eine sehr geringe Veränderung unter dem Einfluß von Ultraviolett. — Reiner Benzaldehyd gibt bei 6¼-stdg. Bestrahlung in 8 cm Abstand einen Rückstand, der zu ca. 87% aus Benzoesäure besteht. Diese Säurebildung beruht hauptsächlich auf der Oxydation des Aldehyds durch den Luft-sauerstoff, bezw. durch das im ultravioletten Licht gebildete Ozon. In absol. alkoh. Lsg. wird Benzoesäure unter den vorliegenden Versuchsbedingungen nicht merklich verestert und übt auf die Oxydation des Benzaldehyds keinerlei beschleunigenden Einfluß aus. Der Temperaturkoeffizient ist bei allen untersuchten Rkk. sehr klein. (Monatshefte f. Chemie 33. 1305–27. Dez. [4/7.*] 1912. Wien. Inst. f. Radiumforschung.) BUGGE.

A. Kailan, *Über die chemischen Wirkungen der durchdringenden Radiumstrahlen.*
3. *Der Einfluß der durchdringenden Strahlen auf einige anorganische Verbindungen.* (Vgl. 2. Mitt.: Monatshefte f. Chemie 33. 71; C. 1912. I. 1286, sowie vorst. u. folg. Ref.) Ferrisulfat wird in Lsg. unter dem Einfluß durchdringender Radiumstrahlen

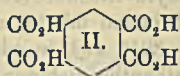
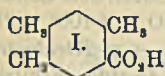
zu Ferrosulfat reduziert. Die Ggw. organischer Verbb. wie Rohrzucker erhöht die reduzierende Wirksamkeit der Strahlen beträchtlich. — Die Geschwindigkeit der B. von *Wasserstoffsperoxyd* in W. durch durchdringende Ra-Strahlen ist, wenn man die verbrauchte Permanganatmenge als Maß ansieht, in angesäuertem W. größer als in neutralem und in alkal. reagierendem W. kleiner als in neutralem und in angesäuertem W. Ein Unterschied bei Benutzung von paraffinierten und nicht paraffinierten Gefäßen konnte hierbei nicht gefunden werden. — *Bromkalium* zers. sich, wenigstens in saurer Lsg., unter dem Einfluß von durchdringenden Ra-Strahlen. Die Zersetzungsgeschwindigkeit nimmt sowohl mit wachsender Salzsäure als auch mit wachsender Säurekonzentration zu, aber weit langsamer als die Konzentration, und zwar anscheinend in beiden Fällen im gleichen Verhältnis; bei Verzehnfachung der Konzentration steigt die Zersetzungsgeschwindigkeit um etwas mehr als die Hälfte. Bei angesäuerten *Chlorkalium*lsgg. kann unter den gleichen Versuchsbedingungen keine Zers. beobachtet werden. Im Vergleich zu *Jodkalium*lsgg. ergibt sich für Bromkaliumlsgg. bei gleicher Säurekonzentration je nach der Konzentration der ersteren eine etwa 20—100-mal geringere Zersetzungsgeschwindigkeit. Hierbei wird als Maß der letzteren in beiden Fällen die nach bestimmten Zeiten vorhandene Menge an freiem Halogen angenommen; eine etwaige Einw. von möglicherweise gebildetem Wasserstoffsperoxyd bleibt unberücksichtigt. Eine Erörterung des Einflusses dieser letzteren Einw. zeigt, daß sie unter den Bedingungen der miteinander verglichenen Verss. den Unterschied zwischen den Zersetzungsgeschwindigkeiten der Bromide und Jodide zu groß erscheinen lassen müßte, da sie für KBr zu kleine, für KJ zu große Werte vortäuschen würde. (Monatshefte f. Chemie 33. 1329—60. 2/12. [4/7.*] 1912. Wien. Inst. für Radiumforschung.)
BUGGE.

A. Kailan, Über die chemischen Wirkungen der durchdringenden Radiumstrahlung.

4. *Der Einfluß der durchdringenden Strahlen auf einige organische Verbindungen und Reaktionen.* (Vgl. die vorst. Ref.) Die durch alkoholische Salzsäure katalyt. beschleunigte Veresterungsgeschwindigkeit der *Benzoessäure* wird durch die durchdringende *Radiumstrahlung* weder in absol., noch in verd. A. beeinflusst. Hieraus läßt sich schließen, daß die erwähnte Strahlung auf den Dissoziationsgrad der alkoholischen *Salzsäure* auch keine Wrkg. auszuüben vermag. — Die im Licht erfolgende Säurebildung aus *o-Nitrobenzaldehyd* wird in alkoholischer und in benzolischer Lsg. durch die durchdringenden Ra-Strahlen beschleunigt. Unter dem Einfluß der durchdringenden Strahlen von ca. 90 mg Radiumcarbonat wird eine Säurebildungsgeschwindigkeit hervorgerufen, die 10000—20000 mal kleiner ist als diejenige, welche von einer Quarzquecksilberlampe im Abstand von 8 cm bewirkt wird. Steigende Konzentration des Aldehyds erhöht die Säurebildungsgeschwindigkeit nur unbedeutend. — Eine Einw. der durchdringenden Strahlung aus 100 mg RaCl₂ auf *Chinin* (im Sinne einer Beschleunigung der mit Chinin im Lichte vor sich gehenden Rk.) konnte weder in äther., noch in alkoh. Lsg. beobachtet werden. — *Oxalsäure* wird in n. Lsg. bei 25° von den durchdringenden Strahlen von 100 bis 200 mg Radiumsalz im Verlauf von etwa 1000 Stdn. nicht merklich verändert. — In nicht sterilisierten, ursprünglich neutralen *Rohrzucker*lsgg. wird die Abnahme des Drehungsvermögens durch die durchdringenden Ra-Strahlen beschleunigt. Die Geschwindigkeit dieser Abnahme wird anscheinend mit steigender Versuchsdauer größer. Angenähert entspricht die Abnahme des Drehungsvermögens der Inversion, welche die am Schlusse eines Vers. titrimetrisch bestimmte Säuremenge hervorgerufen könnte. Es scheint, daß unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen die durchdringenden Radiumstrahlen — im Gegensatz zu der abiotischen Wirkung der ultravioletten Strahlen — die *Pilzbildung* in Zuckerlösungen begünstigen. (Mo-

natshefte f. Chemie 33. 1361—77. 2/12. [4/7.*] 1912. Wien. Inst. für Radium-
forschung.)

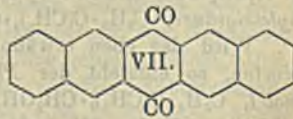
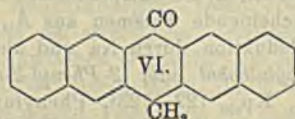
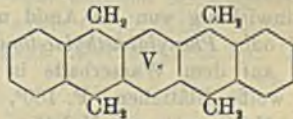
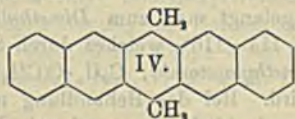
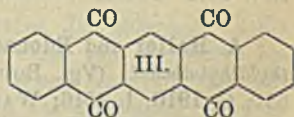
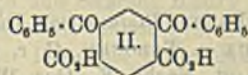
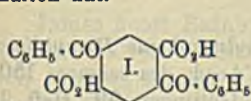
William Hobson Mills, *Die Darstellung von Duryl- und Pyromellitsäure.*
Durylsäure (I), aus Acetyl- ψ -cumol (aus ψ -Cumol nach FRIEDEL-CRAFTS) und wss.



NaOBr bei 68—70°, aus der wss. Lsg. des Na-Salzes durch HCl gefällt, F. 148 bis 149°; Na·C₁₀H₁₁O₂ + 2H₂O, Krystalle aus Aceton, ll. in W., A. — *Pyromellitsäure* (II), aus Durylsäure in wss. KOH u. KMnO₄ bei 70—100°, farblose Krystalle; Ba₂C₁₀H₂O₈ + 2H₂O, weißer Nd. (Journ. Chem. Soc. London 101. 2191—93. Nov. 1912. London. Northern Polytechnic Inst)

FRANZ.

William Hobson Mills und Mildred Mills, *Die Synthese von Derivaten des Dinaphthanthracens.* Pyromellitsäureanhydrid (vgl. vorst. Ref.) kondensiert sich mit Benzol in Ggw. von AlCl₃ zu einem Gemisch von 2,5-Dibenzoylterephthalsäure (I.) und 4,6-Dibenzoylisophthalsäure (II.), deren Konstitution durch die B. der entsprechenden Phthalsäuren in der Alkalischemelze bewiesen wird. Durch H₂SO₄ werden beide SS. zu 5,7,12,14-Dinaphthanthradichinon (III.) kondensiert, das bei der Reduktion mit Zn-Staub und NH₃ 6,13-Dihydrodinaphthanthracen (IV.), bei der Reduktion mit HJ und P zwei isomere Tetrahydrodinaphthanthracene, von denen wahrscheinlich das eine Formel V. hat, liefert. Die Oxydation der beiden Tetrahydroverbb. mit FeCl₃ führt zunächst zu IV., wobei also eine Umlagerung in die symm. Form eintreten müßte, dann zu Dinaphthanthron (VI.) und endlich zu Dinaphthanthrachinon (VII.); da letzteres in der Alkalischemelze in 2 Mol. β -Naphthoesäure zerfällt, so ist seine Konstitution VII. bewiesen und damit auch Formel VI. und IV. In keinem Falle gelang es jedoch, das $\beta, \beta, \beta', \beta'$ -Dinaphthanthracen selbst oder ein wahres Derivat desselben zu gewinnen; es ist daher unwahrscheinlich, daß RUSSE (Journ. f. prakt. Ch. [2] 62. 30; C. 1900. II. 677) diesen KW-stoff erhalten hat.



Experimentelles. 30 g Pyromellitsäureanhydrid werden mit 750 ccm Bzl. und 70 g AlCl₃ 3 Stdn. auf 65—70° erhitzt; das Prod. wird mit Eis, konz. HCl u. endlich mit Wasserdampf behandelt; aus der Lsg. des zurückbleibenden festen Prod. in möglichst wenig sd. Eg. krystallisiert 2,5-Dibenzoylterephthalsäure, C₁₃H₁₄O₆ (I.). Nadeln mit 1H₂O, F. 319—320°, ll. in Aceton, zl. in A., wl. in sd. Eg., unl. in Bzl., Chlf.; beim Schmelzen mit KOH entsteht Terephthalsäure und Benzoesäure. — Beim Verdünnen der Mutterlauge mit W. krystallisiert 4,6-Dibenzoylisophthal-

säure, $C_{22}H_{14}O_6$ (II.), Krystalle, F. 277—278°, sl. in Aceton, A., Eg., Ä., unl. in Bzl., Chlf.; liefert in der Kalischmelze Isophthalsäure u. Benzoessäure. — 5,7,12,14-Dinaphthanthrachidinon, $C_{22}H_{10}O_4$ (III.), aus dem Gemisch der beiden SS. bei 4 bis 5-stdg. Erhitzen mit konz. H_2SO_4 (8 ccm per 1 g) auf 100°, gelbe Nadeln aus Nitrobenzol, F. 408° (korr.), swl. in den meisten sd. Fl. — 13-Methyl-5,7,12,14-dinaphthanthrachidinon, $C_{23}H_{14}O_4$, aus symm. Dibenzoylulivinsäure (Journ. Chem. Soc. London 81. 1321; C. 1902. II. 1181) bei 6—7-stdg. Erhitzen mit konz. H_2SO_4 auf 100°, gelbe Nadeln aus Nitrobenzol, zers. sich bei 298—304°, swl. in sd. Fl. — α -Tetrahydrodinaphthantracen, $C_{22}H_{18}$ (V.), aus Dinaphthanthrachidinon bei 48-stdg. Erhitzen mit rotem P und HJ (D. 1,9) auf 120—130°, Täfelchen aus Amylalkohol, F. 240 bis 241°; nebenbei entsteht β -Tetrahydrodinaphthantracen, $C_{22}H_{18}$, Nadeln, F. 270° (Zers.). — Beide Tetrahydroderivate werden durch CrO_3 in Eg. zu Dinaphthanthrachinon und Dinaphthanthrachidinon oxydiert.

6,13-Dihydrodinaphthantracen, $C_{22}H_{16}$ (IV.), aus 0,4 g α - oder β -Tetrahydrodinaphthantracen in 200 ccm sd. Eg. bei langsamem Zusatz von 0,7 g $FeCl_3$ in 70 ccm Eg.; aus 5 g Dinaphthanthrachidinon in 250 ccm 20%ig. NaOH suspendiert bei 36-stdg. Erhitzen mit Cu-Zn-Paar unter Luftabschluß; Krystalle aus Pyridin, F. 300—310° (nach dem Rotwerden bei 295°), swl. in Bzl., Eg. — Bei der alkal. Reduktion entsteht durch die oxydierende Wrkg. des Luftsauerstoffs ein blauer Nd. als Nebenprod., das ein Dioxytetrahydrodinaphthantrachinon sein kann, da es beim Acetylieren mit Essigsäureanhydrid in Ggw. von H_2SO_4 Verb. $C_{22}H_{16}O_6 = C_{22}H_{14}O_2$ ($C_2H_5O_2$), rötlichorange Nadeln aus Eg., F. ca. 255°, liefert. — Dinaphthanthron, $C_{22}H_{14}O$ (VI.), aus 1 Tl. α -Tetrahydrodinaphthantracen in 1000 Tln. sd. Eg. beim Eintropfen von 5 Tln. $FeCl_3$ in Eg., goldgelbe Tafeln aus Pyridin, F. 271—273°. — Dinaphthanthrachinon, $C_{22}H_{12}O_2$ (VII.), aus 1 Tl. α -Tetrahydrodinaphthantracen in 500 Tln. sd. Eg. beim Eintropfen von 22 Tln. $FeCl_3$ in 8—10 Tln. Eg., gelbe Nadeln aus Pyridin, F. 388—389° (korr.), swl.; die blaue Lsg. in konz. H_2SO_4 fluoresciert intensiv rot, durch etwas W. wird die Lsg. rot und verliert die Fluorescenz; in der Kalischmelze entsteht β -Naphthoesäure. (Journ. Chem. Soc. London 101. 2194—2208. Nov. 1912. London. Northern Polytechnic Inst.) FRANZ.

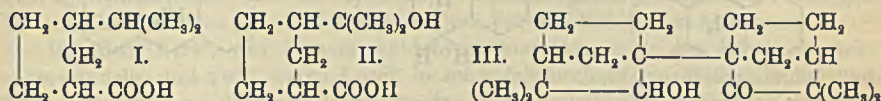
A. Haller und Édouard Bauer, Bildung von Dimethylstyrol aus Phenyl-dimethyläthylalkohol. (Vgl. BODROUX u. TABOURY, C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 531; C. 1910. I. 1516; WALLACH, Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 99. Heft 2; C. 99. II. 1047.) Unterwirft man Benzylcyanid in ätherischer Lösung zweimal der Einwirkung von Na-Amid und CH_3J , so gelangt man zum Dimethylbenzylcyanid oder Phenyl-dimethylacetonitril, Fl., Kp.₃₀ 114—116°, welches durch 85%ig. H_2SO_4 auf dem Wasserbade in das Phenyl-dimethylacetamid, $C_6H_5 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot NH_2$, weiße Blättchen, F. 160°, verwandelt wird. Bei der Behandlung mit sd. 20%ig. H_2SO_4 oder mit $NaNO_2$ u. HCl liefert das Amid die entsprechende Phenyl-dimethyllessigsäure, $C_6H_5 \cdot C(CH_3)_2 \cdot COOH$, durchscheinende Prismen aus A., F. 80 bis 81°. Wird das eben erwähnte Amid der Reduktion durch Na und absol. A. unterworfen, so entsteht der Phenyl-dimethyläthylalkohol oder 2-Phenyl-2-methylpropanol-1, $C_6H_5 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2OH$, dickliche Fl., Kp.₃₀ 122—123°, Phenylurethan, weiße Nadeln, F. 59—60°, neben 2-Phenyl-2-methyl-1-propylamin, $C_6H_5 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$, stark basische, angenehm riechende Fl., Kp.₃₀ 115—116°; $(C_{10}H_{15}N \cdot HCl)_2PtCl_6$, gelbe Nadeln, unl. in W.

Läßt man auf den Phenyl-dimethyläthylalkohol Thionylchlorid bei 0° in Ggw. oder Abwesenheit von Pyridin einwirken, so erhält man neben dem erwarteten Chlorid, $C_{10}H_{13}Cl$ (s. unten) das Dimethylstyrol oder 2-Phenyl-2-buten, $C_6H_5 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_3$, Fl., Kp.₃₀ 80—81°, D.²⁵ 0,8911, $M_a = 44,60$, ber. 43,98, $M_D = 45,64$, ber. 44,31, fixiert in der Kälte ein Mol. Brom und liefert bei der Oxydation durch

KMnO_4 , Acetophenon und Essigsäure. Chlorid, $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{Cl}$, Kp.₃₀ 104—105°, sehr beständig, wird durch alkoh. Kalilauge nicht angegriffen, durch Silberacetat in ein Acetat verwandelt, welches bei der Verseifung einen Alkohol $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$, Kp.₁₅ 115 bis 117° bildet. Letzterer ist verschieden von dem obigen Phenylidimethyläthylalkohol, denn er liefert bei der Behandlung mit Phenylisocyanat nicht das Phenylurethan vom F. 59—60°. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 1581—85. [30/12.* 1912.]

DÜSTERBEHN.

S. V. Hintikka, Über Dihydrocamphoceansäure (Camphenilolsäure) und über die Einwirkung von Natrium auf Camphenilon. Wenn man der Dihydrocamphoceansäure oder Camphenilolsäure die WALLACHSche Formel I. zuerteilt, sollte man erwarten, daß bei ihrer Oxydation eine Oxysäure II. und aus dieser das zugehörige Lacton (Dimethylnorcampholid) entstehen würde. Das ist nicht der Fall. Vielmehr wird die Camphenilolsäure sehr weitgehend gespalten.



Camphenilon liefert beim Erhitzen mit gepulvertem Kali Camphenilolsäure, $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{CO}_2\text{H}$. Kp.₁₅ 140—141°; D_{20}^{20} 0,9820; $n_D = 1,45650$. — Chlorid. Aus der S. mit PCl_5 . Kp.₁₀ 112—114°. — Methyl ester, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2 = \text{C}_8\text{H}_{16}\text{COOCH}_3$. Dünflüssiges Öl. Kp.₇₆₂ 203—204°; D_{21}^{21} 0,9392; $n_D = 1,44441$. — Anilid, $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{ON} = \text{C}_8\text{H}_{16} \cdot \text{CONHC}_6\text{H}_5$. Sternförmig gruppierte Nadeln aus verd. Methylalkohol. F. 89 bis 90°; all. in Bzl.; zll. in Ä. Camphenilolsäure liefert bei der Oxydation mit Permanganat Essigsäure und verschiedene andere SS., unter anderem wahrscheinlich Buttersäure. — Camphenilon liefert in Xylollsg. beim Kochen mit Natrium eine Verb. $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{O}_2$ (III.?). Gelbliches, dickes Öl. Kp.₁₃ 172—174°; D_{20}^{20} 1,0601; $n_D = 1,51547$. (Annales Academiæ Scientiarum Fennicæ. Ser. A. III. Nr. 9. 1—7. 14/1. Sep. v. Vf. Helsingfors. Chem. Lab. d. Techn. Hochschule.)

POSNER.

James Scott Bainbridge und Samuel Henry Davies, Das ätherische Öl des Kakaos. 2000 kg Kakaobohnen, die durch Pressen teilweise von der Butter befreit wurden, ergaben bei der Dest. mit Wasserdampf 24 ccm eines äth. Öles mit starkem Kakaoroma. Das Öl besteht zu mehr als 50% aus *d*-Linalool; daneben findet man Amyl- und Hexyl (?) fettsäureester, die wohl während der eingehend beschriebenen Gärung der Bohnen entstanden sind, sowie Octyl-, Hexyl- und Nonylsäure u. eine kleine Menge einer N-haltigen Substanz. (Journ. Chem. Soc. London 101. 2209—21. Nov. 1912. York. Cocoa Works.)

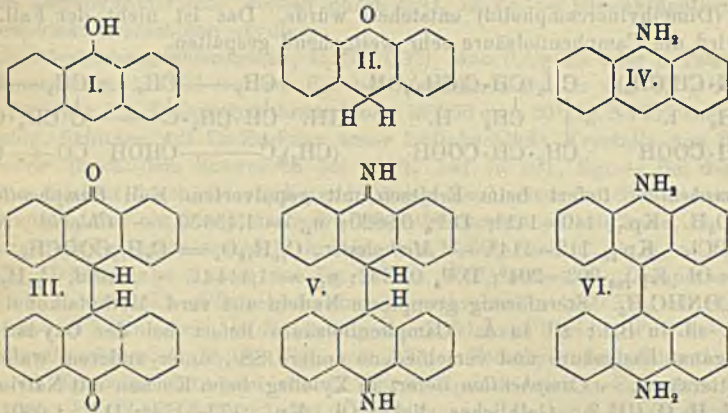
FRANZ.

E. Schlumberger, Dampfdrucke des Naphthalins und dessen analytische Bestimmung in gereinigtem Leuchtgas. Für den Dampfdruck des Naphthalins bei Temp. zwischen 0 und 50° um je 5° steigend wurden gefunden 0,006, 0,010, 0,021, 0,035, 0,054, 0,082, 0,133, 0,210, 0,320, 0,518, 0,815 mm/Hg. Entsprechend finden sich bei diesen Temp. in 100 cbm Leuchtgas 4,51, 7,38, 15,23, 24,95, 37,83, 56,48, 90,10, 139,96, 209,88, 334,39, 517,94 g Naphthalin.

Zur Best. des Naphthalins als Pikrat im gereinigtem Leuchtgas ist eine genaue Methode ausgearbeitet worden und wird hier mitgeteilt. Die Mitbest. von Benzol dabei als Pikrat ist ausgeschlossen, weil Benzol von der zur Anwendung kommenden kaltgesättigten Pikrinsäurelsg. nicht absorbiert wird. (Journ. f. Gasbeleuchtung 55. 1257—60. 21/12. 1912. Karlsruhe. Chem.-techn. Inst. der Technischen Hochschule.)

LEIMBACH.

Kurt H. Meyer und Hans Schlösser, *Über Amin-Imindesmotropie*. Das meso-Phenol der Anthracenreihe läßt sich in seinen beiden desmotropen Formen, Anthranol (I.) und Anthron (II.) isolieren (LIEBIGS Ann. 379. 37; C. 1911. I. 886). Wie beim Phenol ist auch beim Anilin die Möglichkeit der Desmotropie gegeben; einen hierher gehörigen Fall haben Vff. in der Anthracenreihe aufgefunden. Nach KAUFLENER, SUCHANNEK (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 529; C. 1907. I. 817) wird meso-Anthramin durch Amylnitrit oxydiert unter B. eines dimolekularen Körpers $C_{28}H_{20}N_2$, vermutlich Diaminodianthryl. Es zeigte sich, daß auch andere Oxydationsmittel, z. B. Brom, diesen Körper bilden. Vergleicht man diese Oxydation mit der des Anthranols (I.), welches durch Oxydationsmittel in Dianthron (III.) übergeführt wird, so kann man annehmen, daß aus Anthramin (IV.) Dianthrondiimin (V.) ge-



bildet wird. Mit Formel (V.) stehen alle Eigenschaften des Oxydationsprod. in Einklang; es ist eine zweisäurige Base u. zweifellos ein Abkömmling des Dihydroanthracens. Ein definitiver Beweis für die Konstitution ließ sich erbringen durch die Umwandlung in das desmotrop-isomere Diaminodianthryl (VI.); sie erfolgt partiell beim Schmelzen, ferner beim Kochen mit alkoh. Eg. oder wss. Alkalien, ganz quantitativ beim Kochen mit KOH. Das Imin ist farblos, fluoresciert nicht, und löst sich in verd. Mineralsäuren; das Amin ist gelb, fluoresciert stark grün u. bildet leicht hydrolysierende Salze. Beide Isomere entsprechen somit ganz den desmotrop-isomeren Verb. Dianthron und Dianthranol. Es liegt hier der erste Fall einer neuen Art von Desmotropie vor, den Vff. als Amin-Imindesmotropie bezeichnen.

Zur Oxydation löst man das meso-Anthramin (IV.) in A. und behandelt in der Kälte mit alkoh. Bromlsg. Das Dianthrondiimin (V.) bildet farblose Krystalle aus Toluol; F. 204–205°; identisch mit dem von KAUFLENER und SUCHANNEK beschriebenen Prod. Der Körper läßt sich aus Toluol, A. etc. unverändert umkrystallisieren; beim Schmelzen oder Kochen mit Eg. färbt er sich dunkel unter B. von Diaminodianthryl (VI.). Zur Gewinnung des letzteren kocht man mit 25%ig. methylalkoh. KOH; goldgelbe Blättchen aus Toluol; sintert bei 324°, schm. bei 334° (GIMBEL: 309°); löst sich mit intensiv gelbgrüner Fluorescenz in Bzl. Bildet mit konz. HCl ein farbloses Salz, das schon durch W. unter Gelbfärbung in seine Komponenten gespalten wird; mit Pikrinsäure entsteht ein braunes Pikrat; Chromsäure oxydiert zu Anthrachinon. Rückverwandlung in Dianthrondiimin konnte nicht durchgeführt werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 29–32. 18/1. 1913. [18/12. 1912.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.) JOST.

William Küster, *Über die Methylierung des Hämins*. IV. Mitteilung (3. Mitteilung s. KÜSTER, GREINER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2503; C. 1912. II. 1459). Bei der Herst. von Hämin mit Hilfe von Methylalkohol nach der MÖRNERschen Methode wird ein Rohprod. mit sehr geringer Menge von Eiweiß erhalten, das in den meisten Fällen zum kleinen Teil aus *Dimethylhämin*, zum größten Teil aus *Monomethylhämin* besteht. Wahrscheinlich existieren zwei Monomethylhämine, von denen bei der Darst. aus Rinderblut bald das eine, bald das andere entsteht. Das eine Monomethylhämin ist in k., 5%-ig. Sodalslg unl., das zweite löst in derselben Sodalsg., sowie in 0,7%-ig. K_2CO_3 Lsg. Der gelöste Farbstoff enthält noch Cl. Das erste Monomethylhämin verliert, ohne in Lsg. zu gehen, das Chlor und liefert ein *Monomethylhämatin*. Auch durch kurze Einw. methylalkoh. Lauge auf Monomethylhämin kann ein Monomethylhämatin gewonnen werden, das wie das Hämatin noch etwas Cl enthält. Die aus den Monomethylhäminen dargestellten *Dehydrochloridprod.* erweisen sich als verschieden zusammengesetzt. Nach den bisherigen Unterss. hat das eine die n. Zus., das andere hat ein Mol. W. aufgenommen.

Bei dem Vers., das Monomethyldehydrochloridhämin in das Hämin zurückzuverwandeln, und zwar durch Lösen in schwefelsäurehaltigem Methylalkohol und Fällen der sd. Lsg. durch HCl, wurde eine nicht vollständige Aufnahme von HCl festgestellt; eine Veresterung zum Dimethylhämin findet nicht statt. Monomethylhämatin u. Hämatin selbst werden nach derselben Methode in dimethylierte Prod. übergeführt, die aber den berechneten Cl-Gehalt nicht aufweisen, auch zum größten Teil wieder in schwefelsäurehaltigem Methylalkohol ll. sind, was gegen die Häminatur dieses Teils spricht. Dehydrochloridhämin läßt sich nach derselben Methode in Dimethylhämin überführen. Auch Dimethylhämin gibt ein dimethyliertes Dehydrochloridprod. Die Verseifung von Monomethylhämin erfolgt durch mehr als 3 Mol. 1%-ig. NaOH bereits bei Zimmertemp., die des Dimethylhämins erst in der Wärme. Dimethylhämin läßt sich durch kurze Einw. methylalkoh. Lauge in Dimethylhämatin überführen. (Ztschr. f. physiol. Chem. 82. 113—59. 12/11. [21/9.] 1912. Stuttgart. Chem. Lab. d. Tierärztl. Hochschule.) SCHMIDT.

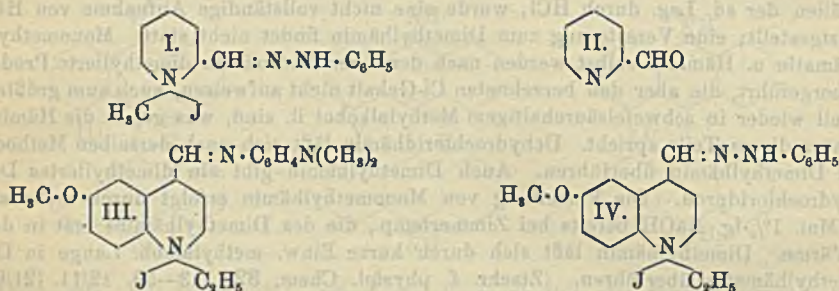
Bernardo Oddo und Augusto Moschini, *Synthesen in der Pyrrolgruppe: Pyrrolessigsäure*. (Arch. d. Farmacol. sperim. 14. 373—76. — C. 1912. II. 1564.)

CZENSNY.

Adolf Kaufmann und Louis G. Vallette, *Über eine neue Darstellung von Cyclaminaldehyden und -alkoholen*. II. (1. Mitteilung s. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1736; C. 1912. II. 358.) Die früher beschriebenen Halogenalkylate der Cyclaminaldehydphenylhydrazone spalten beim Erwärmen in sehr hohem Vakuum nach dem von WOHL angegebenen Verf., das auf der Absorption von Luft durch stark gekühlte Blutkohle beruht, Alkylhalogenid ab. So wird aus dem Chlormethylat des Pyridyl-2-methanalphenylhydrazons bis zu 80% an tertiärem Hydrazon gewonnen. Läßt man auf das so erhaltene Pyridylmethanalphenylhydrazon in schwach salzsaurer Lsg. 2,4-Dinitrobenzaldehyd einwirken, so scheidet sich das Dinitrobenzaldehydphenylhydrazon (vgl. SACHS, KEMPF, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 1230; C. 1902. I. 999) ab, während in der salzsaurer Lsg. das Pyridyl-2-methanal enthalten ist.

Jodäthylat des p-Methoxylepidins, $C_{11}H_{15}ONJ$. Beim Erhitzen von p-Methoxylepidin (aus Chinin) mit C_2H_5J im Rohr auf 100°. Gelbe, feine oder braune, feste Nadeln aus A., zers. sich bei 177—179°; l. in W. mit blauer Fluorescenz. — *p-Dimethylaminoanil des p-Methoxychinolyl-4-methanaljodäthylats* (III.). Aus dem Jodäthylat und p-Nitrosodimethylanilin in A. in Ggw. von Piperidin auf dem Wasserbade. Grünschillernde Säulen (aus A.), wird an der Luft mattgrün, F. 214—215°, l. in h. A. mit blauer, schwach rotstichiger Farbe; weniger l. in W. mit carminroter Farbe. — *Jodäthylat des p-Methoxychinolyl-4-methanalphenylhydrazons* (IV.).

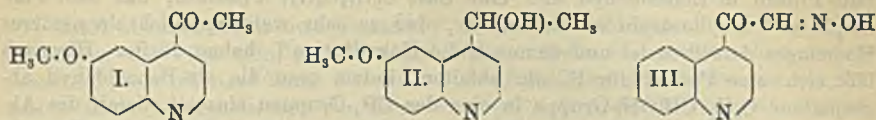
Man löst das Anil in salzsäurehaltigem W. und gibt zu der Lsg. des hierbei entstehenden *p*-Methoxychinolyl-4-methanaljodmethylats Phenylhydrazin. Rote Nadeln, zers. sich gegen 248°, l. in W., leichter l. in A. — Bei der hydrolytischen Spaltung des Dimethylaminoanils des Chinolyl-2-methanaljodäthylats mittels Mineralsäuren scheidet sich in Ggw. von Phenylhydrazin das früher beschriebene *Jodäthylat des Chinolyl-2-methanalphenylhydrazons* quantitativ ab. Wird das Phenylhydrazin erst nach einiger Zeit zu der bei der Hydrolyse erhaltenen Lsg. hinzugefügt, so erhält man neben dem Jodäthylat das entsprechende *Chloräthylat*, $C_{18}H_{18}N_2Cl$; rote Nadeln aus A., schm. bei ca. 180° (Zers.), sl. in W. — Beim Erhitzen mit Zinkstaub und verd. HCl wird die rote Lsg. der quaternären Hydrazonsalze entfärbt; beim Übersättigen mit Alkalien wird eine mit Wasserdampf flüchtige, nach Pfeffer riechende, ölige Base abgeschieden. — Analog bildet sich bei der hydrolytischen Spaltung des *Jodmethylats des p-Dimethylaminoanils des Pyridyl-2-methanals* mittels HCl neben dem Jod- auch das *Chlormethylat des Aldehyds*, das ebenfalls als *Hydrazon* isoliert wird. Es schm. in seinem Krystallwasser bei ca. 70°, wird dann wieder fest und zers. sich vollständig gegen ca. 235°. Es entsteht auch aus dem früher beschriebenen Jodmethylat durch Umsetzung mit AgCl.



Pyridyl-2-methanalphenylhydrazon, $C_{13}H_{11}N_3$. Beim Erhitzen des Pyridyl-2-methanalphenylhydroazonjod- bzw. -chlormethylats in einem nach WOHL hergestellten Vakuum. Hellgelbe Nadeln oder glimmerartige Blättchen aus A., F. 180 bis 182°; ll. in A., Ä., Bzl, fast unl. in W. — *Hydrochlorid*. Orangegelbe Nadeln, F. 188° (Zers.). — *Chinolyl-2-methanalphenylhydrazon*. In analoger Weise aus dem entsprechenden Jodäthylat. Gelbrote Nadeln oder Blättchen aus A., F. 203—204° (v. MILLER, SPADY, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 18. 3404: F. 195—198°); wl. in A., fast unl. in W. und Ä. — *Hydrochlorid*. Rote Nadeln, F. ca. 237° (Zers.). — *Pyridyl-2-methanal* (II). Man löst das Phenylhydrazon des Aldehyds in verd. HCl unter Erwärmen, erhitzt mit Dinitrobenzaldehyd so lange, als sich ein Nd. abscheidet, und engt die filtrierte Lsg. bei 40—50° auf ca. 50 ccm ein. Aus der Lsg. erhält man den freien Aldehyd durch Übersättigen mit K_2CO_3 und Ausäthern. Stechend riechendes, ziemlich dickflüssiges Öl, Kp_{738} 210°; sl. in W., ist mit Wasserdampf flüchtig. Reduziert ammoniakal. Ag-Lsg.; gibt mit Diazobenzolsulfosäure und Natriumamalgam eine etwas undeutliche Fuchsinfärbung. — *Chinolyl-2-methanal* (v. MILLER, SPADY). Beim Erhitzen des entsprechenden Phenylhydrazons mit verd. HCl und Dinitrobenzaldehyd unter Druck auf 120—130°. Tafelförmige Krystalle (aus Lg.), F. 70—71°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 49—57. 18/1. 1913. [21/11. 1912.] Genf. Univ.-Lab.)
SCHMIDT.

Adolf Kaufmann, Max Kunkler und Heinrich Peyer, *Über 4-Chinolylketone. II.* (I. Mitteilung s. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3090; C 1912. II. 2108.) Das für die Darst. von 4-Chinolylketon aus 4-Cyanchinolinen u. Organomagnesium-

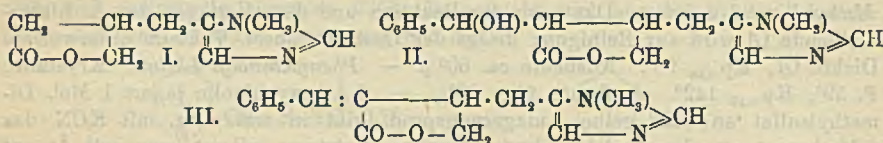
verbb. beschriebene Verf. wird für Gewinnung einiger 6-Äthoxychinolyl-4-ketone verwendet. Bei der Reduktion mit Zinkstaub in essigsaurer Lsg. gehen die Ketone in die entsprechenden Carbinole über; so liefert das Methyl-6-methoxychinolyl-4-keton (I.) das Methyl-6-methoxychinolyl-4-carbinol (II). Aus den Ketonen lassen sich nach dem Verf. von CLAISEN Isonitrosoderivate (III) erhalten, die bei der Reduktion mittels $\text{SnCl}_2 + \text{HCl}$ in Aminoalkohole (IV.) übergehen.



Darst. der Ketone. Die Einw. der „Grignardkörper“ auf die Nitrile vollzieht sich bereits in der Kälte; es ist deshalb überflüssig, in „Anisollsg.“ zu arbeiten. Die Ausbeute übertrifft in allen bisher untersuchten Fällen 60% der Theorie. — *Methylchinolyl-4-keton*. Das nach der Reaktion und dem Verjagen des Ä. hinterbleibende Öl wird zur Reinigung direkt der Dest. im absol. Vakuum unterworfen. Dickfl. Öl, $Kp_{0.08}$ 99°. Ausbeute ca. 60%. — *Phenylchinolyl-4-keton*. Krystalle; F. 59°; $Kp_{0.12}$ 142°. Ausbeute über 80%. — 6-Äthoxychinolin lagert 1 Mol. Dimethylsulfat an; das gelbe Anlagerungsprod. gibt in wss. Lsg. mit KCN das 6-Methoxy-4-cyan-1-methyl-1,4-dihydrochinolin. Letzteres nimmt man mit Ä. auf und oxydiert die äth. Lsg. direkt mit alkoh. Jodlsg., wobei sich das *Jodmethylat des 6-Äthoxy-4-cyanchinolins*, $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{ON}_2\text{J}$, ausscheidet. Rote Nadeln aus W., F. 183 bis 184° (Zers.). — *6-Äthoxy-4-cyanchinolin*, $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{ON}_2$. Beim Erhitzen des Jodmethylats im Vakuum auf seinen F. Gelbe Krystalle aus Lg., F. 118°; mit gelber Farbe ll. in A., Bzl., Ä., weniger l. in Lg. Die Lsgg. fluorescieren bläulichgrün. — *Methyl-6-äthoxychinolyl-4-keton*, $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}$. Aus dem Nitril in Bzl. mittels Methylmagnesiumjodid in Ä. Goldgelbe Blättchen oder Spieße aus Lg., F. 80—81°, meist ll. — *Äthyl-6-äthoxychinolyl-4-keton*, $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$. Aus 6-Äthoxy-4-cyanchinolin in Bzl. mittels Äthylmagnesiumbromid in Ä. Goldgelbe Krystalle aus Lg., F. 92°. Beide Ketone lösen sich in verd. SS. mit gelber Farbe u. grünlicher Fluorescenz, geben in essigsaurer Lsg. beim Erwärmen mit Phenylhydrazin eine orangefarbene Färbung und liefern mit Chlorwasser u. NH_3 die smaragdgrüne Thalleiochinkr. — *Methyl-6-methoxychinolyl-4-carbinol* (II). Aus Methyl-6-methoxychinolyl-4-keton in 50%ig. Essigsäure mittels Zinkstaub auf dem Wasserbade. Farblose Nadeln, F. 120 bis 121°; ll. in A., Bzl., Ä., weniger l. in Lg.; zeigt in verd. schwefelsaurer Lsg. eine blaue Fluorescenz; gibt mit Chlorwasser u. NH_3 eine smaragdgrüne Färbung; färbt sich mit essigsaurem Phenylhydrazin erst nach längerem Kochen orangefrot. — *Phenylhydrazon des Methyl-6-methoxychinolyl-4-ketons*. Gelbe Krystalle, F. 153—154°. — *Isonitrosomethylchinolyl-4-keton* (III). Aus Methylchinolyl-4-keton u. Amylnitrit in absol.-alkoh. Na-Äthylat unter Kühlung. Krystallwasserhaltige Nadeln aus W. + A., F. 237—242° (Zers.), unl. in k. W.; wl. in Ä., Lg.; ll. in A. u. Chlf. Gibt mit essigsaurem Phenylhydrazin einen gelben Nd. — *β-Amino-α-oxochinolyl-4-athan* (IV.). Aus dem Isonitrosoketon in A. mittels $\text{SnCl}_2 + \text{konz. HCl}$ unter Kühlung. Die freie Base ist in W., Ä. u. Chlf. ll.; die wss. Lsg. reagiert stark alkal. und schmeckt schwach bitter. — $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{ON}_2 \cdot 2\text{HCl}$. Nadeln (aus verd. A. mittels Ä.), F. 208—210° (Zers.), wl. in absol. A., ll. in verd. A., sll. in W. — *Pikrat*, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{ON}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$. Blättchen (aus A.), F. 202°; wl. in A. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 57—64. 18/1. 1913. [30/11. 1912.] Genf. Univ.-Lab.)

SCHMIDT.

Frank Lee Pyman, *Pilosin: Ein neues Alkaloid aus Pilocarpus microphyllus*. Aus den Rückständen der Gewinnung von Pilocarpin und Isopilocarpin aus den Blättern von *Pilocarpus microphyllus* läßt sich ein krystallisiertes Alkaloid, Pilosin, der Zus. $C_{16}H_{18}O_3N_2$ isolieren; es enthält $N \cdot CH_3$, aber kein OCH_3 , eine Lactongruppe und eine OH-Gruppe, denn es kann in eine ungesättigte Base, Anhydropilosin, $C_{16}H_{16}O_3N_2$, verwandelt werden. Bei der Dest. mit 20%ig. wss. KOH zerfällt Pilosin in Benzaldehyd und eine Base $C_9H_{11}O_3N_2$, Pilosinin, das dem Pilocarpin und Isopilocarpin so ähnlich ist, daß es sehr wahrscheinlich ein niederes Homologes derselben ist und demnach die Konstitution I. haben dürfte. Hiernach läßt sich eine Formel für Pilosin ableiten, indem man die als Benzaldehyd abgespaltene $C_6H_5 \cdot CH(OH)$ -Gruppe in eine der CH_2 -Gruppen einsetzt, damit die Abspaltung von W. erklärt werden kann; unter den somit möglichen drei Formeln ist II. zu bevorzugen, denn für die Abspaltung von Aldehyd aus der β -Stellung zum Carboxyl sind bereits Analogien bekannt, auch nimmt die $C_6H_5 \cdot CH(OH)$ -Gruppe dann die Stellung des Äthyls im Pilocarpin ein.



Experimentelles. Der Rückstand der Pilocarpingewinnung wird mit W. verd. und mit NH_3 fraktioniert gefällt; die abgeschiedenen, anfangs dunkel, dann heller gefärbten Öle werden aus verd. S. wieder durch NH_3 fraktioniert gefällt. Hierdurch kann man die gefärbten Verunreinigungen auf die ersten Fraktionen beschränken; aus der alkoh. Lsg. der dann folgenden krystallisiert *Pilosin*, das in den Blättern von *Pilocarpus microphyllus* zu ca. 0,007% vorhanden ist. Außerdem erhält man einen zähen, in W. wl. Sirup, der eine intensiv rote Farbe bei Diazobenzol-p-sulfosaurem Na (PAULY) gibt, der aber nicht Pilocarpidin zu sein scheint. — *Pilosin*, $C_{16}H_{18}O_3N_2$ (II.), farblose Tafeln aus A., F. 187° (korr.), zl. in h. W., ll. in h. A., swl. in Chlf., Ä., Aceton, Bzl.; ll. in verd. SS., l. in h., wss. NaOH; $[\alpha]_D = +40,2^\circ$ (c = 1,168 in Chlf.); $[\alpha]_D = -67,6^\circ$ (c = 3,774 in wss. KOH). — ($C_{16}H_{18}O_3N_2$) $\cdot H_2SO_4$, Tafeln aus A., F. 194—195° (korr.), sll. in W., swl. in k. A., $[\alpha]_D = +21,0^\circ$ (c = 4,454 in W.). — $C_{16}H_{18}O_3N_2 \cdot HAuCl_4$, goldene Tafeln aus Eg., F. 143—144° (korr.), swl. in W. — Saures Tartrat, $C_{16}H_{18}O_3N_2 \cdot C_4H_6O_6$, zu Prismen erstarrendes Öl aus A., F. 135—136° (korr.), $[\alpha]_D = +24,2^\circ$ (c = 3,838 in W.).

Anhydropilosin, $C_{16}H_{16}O_3N_2$ (III.), aus 10 g Pilosin bei $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen mit 20 ccm Eg. und 20 ccm Acetanhydrid, farblose Stäbchen aus Essigester, F. 133 bis 134° (korr.), ll. in h. W., sll. in A., Aceton, Bzl., Chlf., wl. in Ä., $[\alpha]_D = +66,2^\circ$ (c = 3,571 in 95%ig. A.), $[\alpha]_D = -132,7^\circ$ (c = 3,142 in wss. KOH); entfärbt sofort wss. $KMnO_4$. — ($C_{16}H_{16}O_3N_2$) $\cdot H_2SO_4$, Prismen aus A., F. 174° (korr.), sll. in W., wl. in k. A., $[\alpha]_D = -17,6^\circ$ (c = 4,064 in W.). — $C_{16}H_{16}O_3N_2 \cdot HNO_3$, Prismen aus W., F. 153—154° (korr.) unter Zers., sll. in W., wl. in k. A., $[\alpha]_D = -18,1^\circ$ (c = 3,806 in W.). — Saures Oxalat, $C_{16}H_{16}O_3N_2 \cdot C_2H_2O_4$, Nadeln aus A., F. 153 bis 154° (korr.), sll. in W., wl. in k. W., $[\alpha]_D = -17,8^\circ$ (c = 4,093 in W.). — *Pilosinin*, $C_9H_{11}O_3N_2$ (I.), aus 20 g Pilosin bei 11-stdg. Dest. mit 50 g KOH in 250 ccm W. unter Ersatz des W.; aus dem Destillat von ca. 4 l läßt sich der Benzaldehyd zu ca. 70% als Phenylhydrazon isolieren; die Base bildet breite Nadeln aus Essigester, F. 78—79° (korr.), Kp_{76} ca. 300°, etwas zerfließlich, sll. in W., A., Chlf., Aceton, ll. in h. Essigester, wl. in Ä.; $[\alpha]_D = +14,2^\circ$ (c = 4,062), die Drehung sinkt in 5 Tagen auf $+3,1^\circ$ (analog dem Pilocarpin); $[\alpha]_D = -5,8^\circ$ (c = 3,941 in wss. KOH); bildet ein öliges Perbromid. — $C_9H_{11}O_3N_2 \cdot HCl$, Prismen aus

W., F. 218—219° (korr.), ll. in W., zwl. in k. A. — $C_9H_{12}O_3N_2 \cdot HNO_3$, farblose Prismen aus W., F. 165—167° (korr.), l. in ca. 2,5 Tln. k. W., wl. in A., $[\alpha]_D = +4,3^\circ$ ($c = 8,412$ in W.). — Nach Verss. von P. P. LAIDLAW zeigen Pilosin und Anhydropilosin eine sehr schwache, Pilosinin eine milde, pilocarpinähnliche, physiologische Wrkg. (Journ. Chem. Soc. London 101. 2260—71. Nov. 1912. Dartford, Kent. The Wellcome Chemical Works.) FRANZ.

Emil Aberdalden und Chauncey Vallette Pettibone, *Fortgesetzte Untersuchungen über den Einfluß des physikalischen Zustandes von Proteinen auf die Raschheit ihres Abbaues durch Fermente. Die Bedeutung der Verdauung von Proteinen durch Pepsinsalzsäure für deren weiteren Abbau durch Trypsin. Kritische Bemerkungen zur Beurteilung des Grades des Abbaues von Proteinen durch Fermente.* Es wird an Beispielen gezeigt, daß bei allen vergleichenden Abbaueverss. kompliziert gebauter Eiweißsubstanzen, besonders bei der Autolyse, ein einfacher Vergleich der Gesamtstickstoffwerte nicht zur Beurteilung genügt. In vielen Fällen, wo die Stickstoffwerte einander nahe standen, wurden große Unterschiede durch andere Untersuchungsmethoden aufgedeckt. Als solche werden vorgeschlagen: I. Die Feststellung der Menge des gebildeten Aminostickstoffs, II. die optische Methode, d. h. die Feststellung des Drehungsvermögens und event. des Brechungsindex, III. bei Anwendung von Fällungsmitteln die nachträgliche Ermittlung des Aminostickstoffs vor und nach erfolgter Hydrolyse des Nd. — Es wurde der Einfluß der Verdauung von Casein, Elastin, koaguliertem und genuinem Hühnereiereiweiß mit Magensaft auf diejenige mit proteolytischen Fermenten vom Typus des Trypsins untersucht und gefunden, daß der Gesamtstickstoffgehalt der Lsg. und der Aminostickstoffgehalt ein höherer war, wenn der Verdauung mit Pankreatin eine solche mit Magensaft vorausging. Beim Casein war der Ammoniakgehalt ein viel erheblicherer, wenn die Pankreatinwrkg. unter vorheriger Einw. von Magensaft stattfand. Beim Elastin schwankte infolge der großen Heterogenität der NH_3 -Gehalt bedeutend. Das Verhalten des Drehungsvermögens läßt erkennen, daß trotz der ähnlichen Gesamt-N- und Amino-N-Werte große Unterschiede in der Art der vorhandenen Abbaustufen bestanden. — Um den Einfluß des physikalischen Zustandes auf die Verdaubarkeit durch bestimmte Fermente kennen zu lernen, wurde Eierweiß im genuinen und koagulierten Zustande der Einw. von Magensaft und Pankreatin unterworfen. Die Verss. zeigen, daß koaguliertes Eiweiß rascher abgebaut wird als genuines. Der Grad der Koagulation und die Teilchengröße des koagulierten Eiweißes sind ebenfalls von großer Bedeutung. (Ztschr. f. physiol. Ch. 81. 458—72. 5/11. [18/9.] 1912. Halle a. S. Physiol. Inst. d. Univ.) FÖRSTER.

V. Henriques und K. J. Gjaldbaek, *Untersuchungen über Plasteinbildung.* II. Mitteilung. (I. Mitteilung: Ztschr. f. physiol. Ch. 71. 485; C. 1911. II. 564.) Es wurde das Verhalten von Eiweißspaltprodd., die mittels Pepsin, Trypsin, S. und Alkali erhalten waren, auf die Fähigkeit einer Plasteinbildung geprüft, die mit Pepsin-HCl und Trypsin versucht wurde. Die Entscheidung der Frage, ob eine Synthese stattfand, wurde ausschließlich auf Grund der Formoltitrierung getroffen. Die Plasteinausfällung hörte in einzelnen Verss. nicht gleichzeitig mit der Erreichung des Maximums auf, das die Abnahme des formoltitrierbaren N zeigte, so daß Synthese und Fällung als zwei verschiedene und ungleich schnell verlaufende Stadien des Prozesses oder als zwei parallele, aber voneinander unabhängige Prozesse aufzufassen sind. Das Ammoniak nimmt bei keinem Vers. ab u. kann somit nicht an der Synthese teilnehmen.

Die Plasteinbildung aus peptischen Spaltprodd. mit Pepsin-HCl geht unter gleichzeitiger Gelatinierung am kräftigsten vonstatten bei Anwendung von nicht

zu stark gespaltenen Proteinen. Bei Anwendung stärker gespaltener Prodd. bleibt die Mischung flüssig. Die Abnahme des formoltitrierbaren N (bis 3,36%) spricht deutlich für Synthese. Bei Verdünnung der Verss. mit nicht zu stark gespaltenen Proteinen lösten sich die ausgefällten Plasteine allmählich wieder auf, während der Formoltitler ungefähr den Anfangswert erreichte. Die Wrkg. der Pepsinsalzsäure auf Proteine und peptische Spaltungsprodd. stellte somit einen *reversiblen Prozeß* dar. Das aus sehr stark gespaltenen Proteinen gebildete Plastein löst sich nicht vollständig in verd. NaOH u. in verd. HCl. Mit Trypsin zeigen die peptischen Spaltprodd. typische Plasteinbildung ohne Gelatinierung; bei allen Verss. fand Proteolyse und Tyrosinausscheidung statt. Tryptische Spaltprodd. ergeben weder bei Anwendung von Pepsin-HCl, noch von Trypsin Plasteinbildung, dagegen tritt Vermehrung des Ammoniaks und proteolytische Spaltung ein. Säurespaltungsprodd. zeigen typische Plasteinbildung ohne Gelatinierung. Bei Anwendung von Trypsin findet proteolytische Spaltung und Tyrosinausscheidung statt. Bei Pepsin-HCl ist eine Synthese wahrscheinlich. Alkalisaltprodd. geben mit Pepsin-HCl typische Plasteinbildung ohne Gelatinierung unter gleichzeitiger Proteolyse; mit Trypsin erfolgt keine Plasteinbildung, dagegen tritt proteolytische Spaltung unter Tyrosinausscheidung ein. (Ztschr. f. physiol. Ch. 81. 439—57. 5/11. [13/9.] 1912.) FÖRSTER.

Physiologische Chemie.

Max Samec, *Studien über Pflanzenkolloide. II. Die Lösungsstabilität der Stärke.* (Vgl. Kolloidchem. Beihefte 3. 123; C. 1912. I. 1384.) Die Gelatinierung, bezw. Retrogradation von Stärkelsgg. (vgl. MAQUENNE, ROUX, Ann. Chim. Phys. [S] 9. 179; C. 1906. II. 1727) sollte vor allem unter Zuhilfenahme von Viscositätsmessungen studiert werden. Von solchen Bestst. war vor allem ein Aufschluß darüber zu erwarten, ob sich der Hydratationsgrad (PAULI, HANDOVSKY, Biochem. Ztschr. 18. 340; C. 1909. II. 547) der gelösten Substanzen während des Alterns verändert, und welchen Einfluß Begleitstoffe auf die Hydratation und den lyophilen Charakter der Stärke äußern. — Der Quellungspunkt der verwendeten Stärke lag bei 58,6°, der Aschengehalt betrug 0,29% der Trockensubstanz. Zur Ausführung einer Messungsreihe wurde so viel lufttrockene Stärke mit 25 cem k. W. angerührt, als für 100 cem einer 2%ig. Lsg. nötig war, der Brei in 75 cem sd. W. gegossen, unter Rühren 1 Min. erhitzt, dann in Glas- oder Kupferdruckgefäßen 2 Stdn. auf 120° erhitzt, $\frac{1}{4}$ Stde. abkühlen gelassen, 2-mal unter Druck durch gehärtete Filter filtriert und sofort in so viel der betreffenden Elektrolytsg. eingelassen, daß die Endkonzentration 1% Stärke betrug; die Lsgg. wurden vorsichtig durchgemischt, mit Toluol überschichtet u. in verschlossenen Gefäßen im Thermostaten aufbewahrt. Das erhaltene Tatsachenmaterial ist in Tabellen zusammengestellt und wird durch zahlreiche Diagramme veranschaulicht.

Zunächst ergab sich, daß das Altern einer Stärkelsg. von einer sehr starken, u. zwar in der ersten Zeit nach Fertigstellung der Lsg. am stärksten, irreversiblen Viscositätsabnahme begleitet ist; die Endviscosität einer 1%ig. Lsg. bewegt sich in den Grenzen der Viscositäten von molekulardispersen Stoffen. Der Verlauf der Viscositätsabnahme ist von allen Faktoren, die die Oberflächenverhältnisse verändern, z. B. Aufbewahren in verschiedenen engen Gefäßen, Durchperlen von Toluol, Größe der Berührungsfläche mit Toluol etc., in hohem Maße abhängig, woraus sich die Notwendigkeit eines peinlich sorgfältigen, gleichmäßigen Arbeitens ergab. — Die Geschwindigkeit der Viscositätsabnahme ist in verd. Lsgg. größer als in konz. und wird durch Bewegung der Fl. erhöht. — Mit abnehmender Viscosität wird die ursprünglich fast klare Stärkelsg. allmählich trüber und scheidet

nach einer bestimmten Zeit Körner oder Flocken ab, wobei sie sich wieder klärt. Wenn die Viscosität nahe bis zum niedrigsten Wert gesunken ist, ist die Stärkelsg. völlig wasserklar, filtriert glatt durch Papier u. gibt eine rein blaue Jodfarbe; die ausgefallene Stärke betrug auch nach mehreren Monaten nur einen geringen Bruchteil der in Lsg. befindlichen. — Durch kurzes Erwärmen einer 50 Tage alten und während dieser Zeit milchigtrüb gewordenen Stärkelsg. auf 100 oder 120° verschwand die Trübung gänzlich und kehrte auch beim Abkühlen nicht wieder, doch stieg die Viscosität der Lsg. dadurch nicht wieder an, sondern sank vielmehr ein wenig.

Salzsäure erniedrigt die anfängliche Zähigkeit der Stärkelsg., verlangsamt aber dann ihren weiteren Abfall (Stabilisierung). In verschiedenen Säurekonzentrationen erfolgt die Reibungsabnahme verschieden rasch; die stabilisierende Wrkg. der S. geht durch ein Maximum mit zunehmender Säurekonzentration. — Die Säuerung der Stärkelsg. beeinflußt ferner nicht nur den Zeitpunkt der beginnenden Flockung, sondern auch die Art derselben. Lsgg., die an Zähigkeit bald einbüßen, scheiden eine feinkörnige M. ab, welche sich scharf von der darüberstehenden Fl. absondert; in den anderen Fällen bilden sich Flocken oder Fäden, die selbst noch schleimig erscheinen und einen Durchmesser von mehreren mm erhalten. In allen Fällen ist die Koagulation an der Berührungsfläche mit dem Toluol besonders begünstigt. — Kalilauge erhöht in niedrigsten Konzentrationen die Viscosität, verringert sie in höheren, um über $1 \cdot 10^{-3}$ n. einen enormen Anstieg der inneren Reibung hervorzurufen. Die Reibungsabnahme erfolgt in alkal. Lsgg. bei jenen OH-Konzentrationen am trügsten, bei denen die Anfangsviscosität unter dem Wert der wss. Stärkelsg. liegt. — Von Neutralsalzen erniedrigen sowohl Ammoniumsulfat, als Ammoniumrhodanid die innere Reibung; Ammoniumsulfat bietet in größeren Sättigungsgraden einen ausgiebigen Schutz vor dem Reibungsverlust, Ammoniumrhodanid nicht. — Mit zunehmendem Alter sinkt im allgemeinen die Empfindlichkeit der Stärkelsg. gegen die Elektrolytwrkgg. — Die elektrische Leitfähigkeit steigt annähernd der Reibungsabnahme an.

Die von dem Vf. studierte Veränderung der Stärkelsg. ist zweifellos mit der MAQUENNESchen Retrogradation identisch. Die Retrogradation der Stärke repräsentiert nur einen Spezialfall einer unter den Lyokolloiden sehr verbreiteten Erscheinung, des Alterns, das namentlich in elektrolytfreier Lsg. zur Ausflockung selbst der am stärksten hydrophilen organischen Kolloide führen kann. Auch das höchst gereinigte, bisher für lösungsstabil gehaltene salzfreie *Serumalbumin* unterliegt nach PAULI einem ähnlichen Alterungsprozeß; die Lsgg. trüben sich mit der Zeit und scheiden das Eiweiß nahezu vollständig in Flocken ab. Eine derartige Eadmischung der Kolloidlg. tritt ferner bei sehr reiner Gelatine ein. — Die Resultate des Vfs. zeigen, daß sich in der Stärkelsg. vom Augenblick ihrer Fertigstellung an ein kontinuierlicher Dehydratationsprozeß abspielt, der an seinem Ende durch eine mehr oder weniger ausgiebige Flockung gekennzeichnet ist; Hand in Hand mit dieser Dehydratisierung geht jene Veränderung der gelösten Stärke, die zur B. einer durch J nicht mehr färbbaren und durch Malz nicht verzuckerbaren Stärkeform, der „Amylocellulose“, führt. Die kolloide Stärkelsg. ist ein Zweiphasengebilde, bei dem wegen ihres anfangs enorm hydrophilen Charakters die disperse Phase aus hochgequollenen Stärketeilchen besteht, die bei den geringeren Stärkekonzentrationen in einer beträchtlichen Wassermenge verteilt sind. Während des Alterns laufen mindestens 2 Prozesse nebeneinander her: eine Dehydratation der gel. Teilchen u. eine Agglutination derselben. Der erste Vorgang verursacht die Abnahme der Viscosität u. eine Verkleinerung des Teilchendurchmessers infolge Abgabe des Hydrationswassers; der zweite kann bei höheren Stärkekonzentrationen zu einem gegenseitigen Verkleben der Partikelchen und dadurch zu einer Versteifung der Lsg.

führen; bei niedrigen hingegen nur eine Ausflockung veranlassen; in beiden Fällen würde infolge der Agglutination der Dispersionsgrad sinken. Durch Interferenz der beiden Prozesse können alle jene Erscheinungen zustande kommen, die als spontane Gelatinierung, spontane Lsg., Retrogradation, Koagulation etc. beschrieben worden sind.

Aus dem Ansteigen der Leitfähigkeit mit sinkender Viscosität läßt sich schließen, daß die Fähigkeit, viscose Lsgg. zu bilden, einem bestimmten Komplex zwischen Stärke u. einem Elektrolyt zukommt; der Komplex wird dann während des Alterns unter Abgabe des Elektrolyten gespalten und durch bloßes Erhitzen der Bestandteile in den gegebenen Mengenverhältnissen nicht restituiert. Vermutlich existiert in der natürlichen Stärke entweder die ganze „Stärke“-Substanz, oder ein Teil derselben als eine Vereinigung des Kohlenhydrats mit Phosphorsäure, derart, daß letztere ihren sauren Charakter zum Teil beibehalten hat, und der ganze Komplex durch ihre Vermittlung mit Kationen unter Salzbildung reagieren kann. Der Zusatz einer S. würde zunächst die „Amylophosphorsäure“ in Freiheit setzen u. bei weiterem Säureüberschuß die Ionisation derselben zurückdrängen. Bei Laugenzusatz müßte zunächst das vorhandene saure Salz gänzlich neutralisiert und dabei die Ionisation gesteigert werden (erster Anstieg der Viscosität); bei weiterem Laugenzusatz könnte die Ionisation zurückgedrängt werden (Abfall der inneren Reibung); eine größere Laugenkonzentration aber könnte eine Anlagerung des Alkalis an anderer Stelle herbeiführen — vielleicht nach Art der Alkoholate —, wodurch neue enorm hydratisierte Komplexe gebildet würden. Die Annahme eines in seiner Ionisation durch SS. u. Laugen beeinflussbaren Stärke-Phosphorsäurekomplexes erklärt auch das eigentümliche Verhalten der Stärke im elektrischen Feld, ferner einen Teil der Vorgänge bei der Entaschung und die beobachteten Elektrolytwrkgg. (Kolloidchem. Beihefte 4. 132—74. 10/12. [7/10.] 1912. Wien. Physikal.-chem. Abt. d. biolog. Vers.-Anst.) HÖHN.

G. André, *Hydrolyse und Verdrängung der in den Blättern enthaltenen Stickstoff- und Mineralsubstanzen durch Wasser.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 1497; 154. 1103; C. 1912. I. 583. 2037.) Vf. hat Blätter des echten Kastanienbaumes von verschiedenen Entwicklungsperioden (21. Mai, 21. Juni, 22. Sept.) in W. gelegt und nach einer gewissen Einwirkungszeit sowohl die vom W. gel., als auch die in den Blättern zurückgebliebenen Mengen an N-Substanz, P_2O_5 u. K_2O ermittelt. Es ergab sich, daß der größte Teil des vom W. gel. N, P_2O_5 u. K_2O in den ersten Tagen der Einw. des W. in dieses übergeht, und zwar um so mehr, je jünger die Blätter sind. In relativ kurzer Zeit wird nahezu die Gesamtmenge des K_2O vom W. aufgenommen. Die Phosphorsäure, bezw. der Phosphor geht weniger rasch in das W. über; ein Teil des P ist in dem Blatt in Form von organischen Verb. enthalten, die durch W. nur langsam hydrolysiert werden. Die N-Substanz des Blattes setzt der Hydrolyse einen beträchtlichen Widerstand entgegen; selbst nach 255-tägiger Einw. des W. hatten die Blätter nur 6,27% ihres Gesamt-N verloren und von diesen bereits 85% in den ersten 35 Tagen. — Der Übertritt dieser Blattbestandteile in das W. durch Autolyse läßt darauf schließen, in welcher Menge die im Herbst abfallenden Blätter dem Boden wieder *Düngerstoffe* zuführen. (C. r. d. l'Acad. 155. 1528—31. [23/12.* 1912.]) DÜSTERBEHN.

Georges Tanret, *Über die Gegenwart von Stachyose in den Bohnen und den Samen einiger anderen Leguminosen.* Stachyose läßt sich, wie Vf. gefunden hat, aus den Pflanzensäften leicht in Form ihrer Strontianverb. abscheiden. Versetzt man eine 20%ig. h. Stachyoselsg. mit einer sd., gesättigten Strontianls., so fällt ein in der Hitze unl. Nd. von der Zus. $C_{34}H_{72}O_{31} \cdot 6SrO$ aus, den man mit h. Stron-

tianwasser auswaschen kann. In der Kälte und in Ggw. von etwas W. zers. sich die Verb. in $\text{Sr}(\text{OH})_2$, welches krystallisiert, und ein niedrigeres Sucrat, $\text{C}_{24}\text{H}_{41}\text{O}_{31} \cdot 2\text{SrO}$, welches ll. ist und bei der Zers. mit CO_2 die Stachyose regeneriert. — Mit Hilfe dieser Strontianverb. gelang es dem Vf., die Stachyose aus Bohnen (Phaseolus vulgaris) und anderen Leguminoseseamen zu isolieren. Getrocknete, pulverisierte Bohnen erschöpft man mit sd. 60%ig. A., reinigt den Auszug mit Bleiessig, filtriert, neutralisiert das Filtrat mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$, destilliert den A. ab, konz. den Rückstand auf etwa $\frac{1}{8}$ und entfernt das Ba u. Pb durch H_2SO_4 . Hierauf schüttelt man die Essigsäure durch große Mengen von Ä. aus, sättigt die Fl. in der Kälte mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$, filtriert und unterwirft das Filtrat der fraktionierten Fällung durch A. Die ersten Fällungen mit einem $[\alpha]_D$ von ca. $+120^\circ$, werden in der angegebenen Weise auf Stachyose, diejenigen mit einem $[\alpha]_D$ von $+60$ bis $+80^\circ$ auf Saccharose verarbeitet. Die Bohnen lieferten pro kg 21 g Stachyose und 39 g Saccharose, aber keine reduzierenden Zucker. — Stachyose und Saccharose konnten ferner aus den Samen von *Ervum lens*, *Trifolium incarnatum*, *Galega officinalis*, *Lupinus luteus* u. *Soja hispida* in analoger Weise abgeschieden werden. — Die von SCHULZE in den Bohnen u. Lupinen aufgefundene *Lupeose* dürfte nichts anderes als Stachyose sein, welche durch geringe Verunreinigungen am Krystallisieren verhindert wurde. Letzteres ist wahrscheinlich auch bei dem Zucker der Erbsen der Fall. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 1526—28. [23/12.* 1912.])

DÜSTERBEHN.

Clemens Grimme, Über das Öl der Mankettinüsse. Die Stammpflanze der Mankettinüsse, *Ricinodendron Rautanenii* Schinz., eine Euphorbiacee aus der südafrikanischen Steppenprovinz, wird näher beschrieben, ebenso die Frucht und der Same. Das Verhältnis von öllieferndem Kern zum ganzen Samen ist 62,9 : 37,1, von Kern zur Frucht 1 : 9. Der Kern liefert bei der Extraktion mit Ä. 51,5% Öl, auf den Samen berechnet beträgt der Ölgehalt 32,3%, auf die Frucht berechnet 5,15%. Das Mankettiöl ist hellgelb, ziemlich zähflüssig, stark trocknend, hat angenehmen, nußartigen Geruch und milden Geschmack. Konstanten des Öls: D_{20}^{20} 0,9286, E . — bis -10° , Brechungsindex (15°) 1,4805, SZ. 0,94 = 0,5% freie Ölsäure, VZ. 194,8, EZ. 193,9, REICHERT-MEISZLSche Zahl 1,24, POLENSKESche Zahl 0,56, Jodzahl (WIJS) 134,8, Glycerin 10,6%, Unverseifbares 0,85%, Fettsäuren 94,8%. Die Fettsäuren sind fest und hellgelb gefärbt. F . 41° , E . 35—36°, Brechungsindex (50°) 1,4694, Neutralisationszahl 196,6, Jodzahl (WIJS) 137,6, Mittleres Mol.-Gew. 285,6. Das Öl ähnelt in seinen Konstanten dem Mohnöl, eignet sich ohne Zweifel als Material zu Anstrichfarben, Lacken oder zur Seifenfabrikation. Ob es als Speisefett Verwendung finden kann, muß noch durch physiologische Verss. geklärt werden. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 20. 1—3. Hamburg. Inst. für angewandte Botanik.)

GRIMME.

Hugo Haehn, Über Enzyme. Zusammenfassende Darst. über die Forschungen auf diesem Gebiete. (Dtsh. Essigind. 16. 445—48. 6/12. 459—61. 13/12. 469—72. 20/12. 481—83. 27/12. 1912. Berlin.)

KEMPE.

Frank Tutin und Hubert William Bentley Clewer, Die Bestandteile von Cluytia similis. Der alkoh. Extrakt der getrockneten oberirdischen Teile der Euphorbiacee *Cluytia similis*, Muell. Arg., zerfällt bei der Behandlung mit Wasserdampf, wobei eine kleine Menge eines äth. Öles übergeht, in eine wss. Lsg., aus welcher *Chrysophanol*, $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_4$, goldene Blättchen aus Essigester, F . 191° , eine neue Säure $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4$, bräunliche Nadeln aus Bzl. + wenig Essigester, F . 159° , mit FeCl_3 Braunfärbung, *Fumarsäure* und *Salicylsäure* isoliert werden konnten, u. ein dunkelgrünes Harz. Aus der äth. Lsg. des Pae.-Extraktes des Harzes scheidet sich ein

Ester, *Cluytinsäurecluytyltester*, $C_{49}H_{98}O_2$, ab, der nach der Dest. unter vermindertem Druck Krystalle aus Eg., F. 76,5°, bildet; bei seiner Hydrolyse mit alkoh. KOH erhält man *Cluytylalkohol*, $C_{28}H_{56}O$, Blättchen aus Essigester, F. 82,5°, Acetat, Blättchen, F. 64°, und *Cluytinsäure*, $C_{21}H_{42}O_2$, Blättchen aus Essigester, F. 69°, der Stearinsäure sehr ähnlich. Der in $(NH_4)_2CO_3$ und Na_2CO_3 unl. Teil des Pae.-Extraktes wird mit alkoh. KOH hydrolysiert. Als Unverseifbares findet man *Triacontan* und ein neues Phytosterin, *Cluytiasterin*, $C_{27}H_{44}O$, farblose Blättchen mit H_2O aus Essigester + verd. A., F. 159°, $[\alpha]_D = -52,6^\circ$ (0,2853 g wasserfreie Substanz in 20 ccm Lsg. in Chlf.); Acetylderivat, Blättchen aus Essigester, F. 139°. An Fettsäuren wurden Cerotin-, Stearin-, Palmitin- und Cluytinsäure, sowie eine kleine Menge ungesättigter SS. gefunden. — Aus dem äth. Extrakt des Harzes erhält man als in Ä. wl. Anteil einen neuen A., *Cluytanol*, $C_{29}H_{50}O_6 = C_{29}H_{48}O(OH)_4$, farblose Krystalle aus Pyridin, F. 300—305° (Zers.), dem Ipuranol sehr ähnlich; *Tetraacetylcluytanol*, $C_{57}H_{88}O_8$, Blättchen aus A., F. 160°; *Tetrabenzylocluytanol*, $C_{57}H_{68}O_8$, Nadeln aus Chlf. + A., F. 192°. Der äth. Lsg. des II. Anteiles entzieht wss. KOH nach dem Waschen mit $(NH_4)_2CO_3$ *Verb.* $C_{14}H_{10}O_5$, braunrote Nadeln aus verd. Pyridin, F. 315° (Zers.), fast unl. in A., Essigester, die wahrscheinlich ein Trioxydihydroanthrachinon ist. Acetylderivat, gelbe Nadeln, F. 167°. (Journ. Chem. Soc. London 101. 2221—34. Nov. 1912. London. The Wellcome Chem. Research Labb.)

FRANZ.

Marin Molliard, *Hypertrophisierende Wirkung der Ausscheidungsprodukte von Rhizobium radiculicola Beyer*. Vf. hat die von den Wurzelknollen der Saubohne isolierte Mikrobe *Rhizobium radiculicola* auf 1% NaCl u. 2% Saccharin enthaltende Bohnenbrühe 10 Tage lang kultiviert, die Fl. darauf durch Papier und eine Porzellankerze filtriert und das Filtrat als Nährlg. für gekeimte Erbsen benutzt. Diese Kulturflüssigkeit der genannten Mikrobe rief an den Wurzeln der Erbsen folgende Erscheinungen hervor. 1. Eine Hyperplassie im pericyclischen Gewebe. Dieselbe Erscheinung trat in weit geringerem Maße auf, wenn man an Stelle der obigen Kulturflüssigkeit die ursprüngliche NaCl- und saccharinhaltige Bohnenbrühe oder eine Peptonlg. als Nährboden für die Erbsen verwandte. — 2. Eine Hypertrophie mit Formveränderungen der Rindenzellen. Ein Teil der Folgen dieser Erscheinung, insbesondere die Vergrößerung der Rindenzellen trat nicht mehr ein, wenn die Kulturflüssigkeit erhitzt worden war. Den letzteren Umstand kann man auf ein Ausscheidungsprod. der Mikrobe zurückführen, welches bei 120° zerstört wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 1531—34. [23/12.* 1912.])

DÜSTERBEHN.

G. Sata und A. Donati, *Untersuchungen und Bemerkungen über die Komplementablenkungsreaktion*. Mit den mit Ä. behandelten Syphilitikerseris erzielt man Komplementablenkung ohne Hinzufügung von Extrakt. Es besteht bisher kein Beweis für die Annahme, daß die durch Ätherserum und durch Serum mit Zusatz von Organextrakt bewirkte Komplementablenkung nicht wesensgleich sei. Durch Trennung und Wiedervereinigung der Albumine und Globuline gelingt es, ohne Hinzufügen eines neuen Stoffes, ein negatives Serum in ein positives zu verwandeln. Bei der WASSERMANNschen Rk. kann der Luesleberextrakt durch verschiedene chem. Substst. (Lecithin, Natriumglykocolat, Natriumoleat etc.) und die verschiedensten aus n. Organen, aus Bakterien, aus Vegetabilien hergestellten Extrakte ersetzt werden. Aus alledem ist es sehr wahrscheinlich, daß man die WASSERMANNsche Rk. als eine Antigen-Antikörperk. aufzufassen hat. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experiment. Therapie I. Tl. 15. 584—609. 12/12. [16/8.] 1912. Turin. Inst. f. allgem. Patholog. d. Univ.)

PROSKAUER.

Z. Szymanowski, *Anaphylaktische Studien*. 1. Können eiweißfällende Mittel anaphylaxieähnliche Erscheinungen erzeugen? In Anlehnung an die von DOEBR über die Wrkg. der eiweißfällenden Kolloide bei intravenöser Injektion entwickelten Anschauungen wurde die Wrkg. von CuSO_4 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, ZnSO_4 , HgCl_2 , Bleiacetat, Phosphormolybdänsäure, Tannin und Pikrinsäure bei intravenöser Einführung an Meerschweinchen unters. Es ergab sich, daß HgCl_2 , Tannin u. Phosphormolybdänsäure in ihrer Wrkg. eine große Ähnlichkeit mit dem anaphylaktischen Shock aufweisen. Fast alle diese Mittel üben eine typische Temperaturwrkg. aus u. führen eine Verlangsamung der Blutgerinnung herbei.

2. Zur Frage des Bakterienanaphylatoxins. Im Gegensatz zu den Forschungen von BESREKA u. seinen Mitarbeitern ist der Peptongehalt des Nährbodens keine unbedingte Notwendigkeit für das Giftigwerden des Meerschweinchenserums im Anaphylatoxinvers. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 16. 1—16. 23/12. [8/7.] 1912. Krakau. Veterinärinst. der Jagellon.-Univ.) PROSKAUER.

Max Winckel, *Über die chemische Wirkung des Carbenzyms*. Fermente werden durch Vanillin und konz. HCl rot gefärbt; diese Rk. wird nach dem Schütteln der Fermente mit Kohle nicht mehr beobachtet. Das Carbenzym, ein durch Kohle absorbiertes Trypsin, gibt die obige Rk. ebenfalls nicht, obwohl dieses Handelsprodukt Trypsin enthält. Durch die Kohle wird das Trypsin derart absorbiert, daß es gegen schädliche Einflüsse, z. B. den sauren Magensaft, geschützt wird, um nach Passieren des sauren Magensaftes im alkal. Darmsaft um so intensiver zur Wrkg. zu gelangen. (Münch. med. Wchschr. 59. 2734—35. 10/12. 1912. München.) PROSKAUER.

George F. White und Adrian Thomas, *Die tryptische Proteolyse von Cynoscion regalis*. Die mit W. gekochte Muskulatur dieses Fisches wurde der Verdauung durch Trypsin und NaOH bei $37,5^\circ$ unterworfen; nach Ablauf von $\frac{1}{2}$, 1, 2, 5 und 8 Stdn. wurde ermittelt, wieviel lösl. N und Amino-N und wieviel durch Kochen mit konz. HCl in Amino-N überföhrbarer l. N im Reaktionsprod. enthalten war. Die Best. des Amino-N geschah sowohl nach der von VAN SLYKE wie nach der von SÖRENSEN angegebene Methode. Die Verdauung des Fischfleisches unter Einw. des Trypsins erfolgte sehr rasch; 75% des Gesamt-N gingen im Verlauf von $\frac{1}{2}$ Stde. in Lsg. Nach 8 Stdn. waren 95% des Gesamt-N in Lsg. gegangen; aber nur 28% dieses in Lsg. gegangenen N waren in Form von Amino-N im Verdauungsprod. enthalten. Sobald die Proteine des Fischfleisches in Lsg. gehen, werden verhältnismäßig einfach zusammengesetzte Spaltungsprod. gebildet; der Gehalt des Verdauungsprod. an Amino-N steigt aber nur sehr langsam an, und es muß demnach ein großer Teil des l. N in Form von sehr beständigen Substanzen im Verdauungsprod. enthalten sein. (Journ. of Biol. Chem. 13. 111—16. Nov. 1912.)

HENLE.

Graham Lusk und J. A. Riche, *Tierische Calorimetrie*. V. Mitteilung. *Der Einfluß der Aufnahme von Aminosäuren auf den Stoffwechsel*. (Forts. von FISHER und WISHART, Journ. of Biol. Chem. 13. 49; C. 1912. II. 1782.) Es wurde die Wrkg. der Verfütterung von Glykokoll, i-Alanin, i-Glutaminsäure, i-Leucin und Tyrosin auf den Stoffwechsel und die Wärmeproduktion bei Hunden untersucht. 20—25 g der betreffenden Aminosäure wurden in 150 g w. W. unter Zusatz von 2 g LIEBIGSchen Fleischextraktes gel. und die Lag. den Hunden um die Mittagszeit per os verabreicht. Während Glutaminsäure den Stoffwechsel unbeeinflußt ließ, verursachte die Verfütterung von Glykokoll eine mächtige Steigerung desselben; auch Alanin hatte eine ausgesprochene Wrkg. Die Wrkg. des Leucins u. Tyrosins war, auf 1 g Substanz berechnet, halb so groß wie die des Alanins. Die

durch Verfütterung von 27,5 g eines Gemisches der genannten Aminosäuren erzielte Steigerung der Wärmeproduktion war ebenso groß wie die, welche durch Verfütterung von 25 g Glykokoll verursacht wurde. Die Aminosäuren wurden im Organismus rascher verarbeitet, wenn sie gemischt verabreicht, als wenn sie einzeln gegeben wurden. — Die Aufnahme von LIEBIGSchem Fleischextrakt oder eines Gemisches von Glutaminsäure mit LIEBIGSchem Fleischextrakt veranlaßte keine Steigerung der Körpertemp.; dagegen wurde durch die Aminosäuren, welche den Stoffwechsel steigerten, auch ein Ansteigen der Körpertemperatur bewirkt. — Die Steigerung des Stoffwechsels nach der Aufnahme von Fleisch dürfte auf einer Massenwrkg. von Aminosäuren beruhen, die auf das Zellprotoplasma als Reiz einwirken. (Journ. of Biol. Chem. 13. 155—83. Nov. 1912. New York. CORNELL Medical College.) HENLE.

Graham Lusk und J. A. Riche, *Tierische Calorimetrie*. VI. Mitteilung. *Der Einfluß von Gemischen von Nahrungsstoffen auf den Stoffwechsel*. Es wurde der Stoffwechsel und die Wärmeproduktion eines Hundes untersucht, einmal, wenn demselben eine zur Erhaltung seines Körpergewichts ausreichende Standarddiät verabreicht wurde, und sodann, wenn diese Diät reduziert, oder wenn der reduzierten Diät bestimmte Mengen von Glutaminsäure, Alanin oder Glykokoll zugesetzt wurden. Glutaminsäure und Alanin waren bei diesen Verss., also wenn sie mit gemischter Kost zusammen verfüttert wurden, ohne Einfluß auf den Stoffwechsel; dagegen verursachte die Darreichung von Glykokoll eine beträchtliche Steigerung desselben. — Die Verss. führen zu dem Schluß, daß man beim ruhenden Hunde zu unterscheiden hat zwischen einem Grundstoffwechsel, einem auf Plethora beruhenden u. einem durch den Reiz von Aminosäuren bedingten Stoffwechsel. Bei ersterem werden die Zellen des Körpers ernährt durch einen Blutstrom, der aus dem Darmtraktus keine Nahrung erhält, dessen Zus. jedoch durch die Organe des Körpers reguliert wird; der zweite wird hervorgerufen von einer gesteigerten Menge von Stoffwechselprodd. aus Fett und Kohlehydraten, die sich im Blut nach der Resorption durch den Darm ansammeln. Der infolge von Plethora einsetzende u. der durch den Reiz von Aminosäuren bedingte Stoffwechsel können sich nicht addieren; wenn beide Einflüsse zusammen wirken, so erfolgt gleichwohl keine Addition ihrer Wrkgg. (Journ. of Biol. Chem. 13. 185—207. Nov. 1912. New York. CORNELL Medical College.) HENLE.

Albert A. Epstein und Samuel Bookman, *Studien über die Bildung von Glykokoll im Körper*. Teil II. (Forts. von Journ. of Biol. Chem. 10. 353; C. 1912. I. 429.) Kaninchen erhielten per os wechselnde Mengen Benzoesäure; nach Erzielung einer maximalen Hippursäureausscheidung verabreichte man den Tieren subcutan Leucin oder per os Benzoylleucin und ermittelte, wie viel Gesamt-N und wie viel Hippursäure-N unter diesen Bedingungen ausgeschieden wurde. Während das freie Leucin die Hippursäureausscheidung nicht beeinflusste, verursachte Benzoylleucin eine bedeutende Steigerung derselben, und zwar wirkt es sowohl dadurch, daß sein Benzoylradikal das im Organismus verfügbare Glykokoll bindet, wie auch dadurch, daß das Leucin, wenn es an die Benzoylgruppe gebunden ist, selbst in Glykokoll umgewandelt wird. — Durch Verfütterung von Phosphoröl wurde bei fastenden Kaninchen eine gesteigerte Ausscheidung von Hippursäure erzielt; bei nichtfastenden Tieren hatte die Verabreichung von P keinen Einfluß auf die Hippursäureausscheidung. (Journ. of Biol. Chem. 13. 117—31. Nov. 1912. New York. Mount Sinai Hospital.) HENLE.

Gabriel Bertrand und F. Medigreceanu, *Über die vorübergehende Fixierung und die Art der Ausscheidung des Mangans beim Kaninchen*. Es wurden Kanin-

chen in Zwischenräumen von 24 Stdn. Mengen von 0,0025, 0,005, 0,010 u. 0,020 g $MnSO_4$ subcutan injiziert. Es ergab sich, daß sich das auf die angegebene Weise eingeführte Mn sehr rasch im ganzen Organismus verteilt. Alle Gewebe, einschließlich des Nervengewebes, beladen sich vorübergehend mit diesem Metall. Die Ausscheidung des Mn ist leicht; sie erfolgt vor allem durch die Leber u. den Schleim des Magen-Darmkanals, in geringem Maße auch durch die Nieren. (C. r. d. ' Acad. des sciences 155. 1556—59. [23/12.* 1912.]) DÜSTERBEHN.

Rud. Oehler, Zur Schädlichkeit des destillierten Wassers. Es liegen genügend klinische Beobachtungen vor, die es rechtfertigen, wenn man behauptet, daß ganz reines, salzfreies W. schädlich ist. Um die Art der Schädigung zu ermitteln, wurde vornehmlich kleinen Versuchstieren dest. W. in den Magen eingespritzt. Die Tiere bekamen deutliche Störungen, aber weniger des Magendarmkanals, als vielmehr des Blutes; sie bekamen Hämoglobinurie. Weder subcutan, noch intravenös, noch vom Magen aus kann man Hämoglobinurie erzeugen, wenn man 0,4%ig. NaCl-Lsg. bei Tieren einführt, wohl aber mit Lsgg. mit geringerem Salzgehalt. Vom Magen aus konnte Vf. bei einem größeren Tiere (Kaninchen) keine Hämoglobinurie erzielen. Das W. wird zu lange im Magen gehalten; bei der Maus wird eingespritzte Fl. sogleich in den Darm getrieben. Dies ist wohl der Hauptgrund, weshalb bei der Maus die Wasserhämoglobinurie vom Magen so leicht eintritt. Der Magen, von dem aus W. kaum resorbiert wird, ist als Schutzorgan dem Darm vorgelagert und läßt das W. nur in kleinen, unschädlichen Mengen in den Darm eintreten. Nur wenn die regulierende Wrkg. des Pylorus durchbrochen wird, tritt die schädliche Wrkg. großer Wassergaben zutage. Ob beim Menschen ähnliches vorkommt, läßt sich nicht sagen. (Wien. klin. Wchschr. 59. 2729—30. 10/12. 1912. Frankfurt a. M. Städt. hygien. Inst.) PROSKAUER.

W. Falta und L. Zehner, Über chemische Einwirkungen des Thoriums X auf organische Substanzen, besonders auf die Harnsäure. 1 ccm der frischen Lsg. von Thorium X hat ungefähr eine Aktivität von 1000 es. E.; solche Lsgg. leuchten im Dunkeln ziemlich deutlich und reagieren deutlich sauer (Acidität bei Verwendung von Kongo als Indicator erfordert ca. 0,5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH). Gewisse Anilinfarbstoffe, u. zwar die leicht oxydablen, werden durch Thorium X entfärbt; die Farbe wird durch Oxydation nicht wieder hergestellt. Alkoh. Guajaclsg. wird dunkelblau, Aloinslg. rot, $KMnO_4$ -Lsg. zers., Arrowrootstärkejodlg. entfärbt, Ochsen-galle-extrakt grün. Lsgg. von Morphin-, Pilocarpinchlorhydrat, Strychninnitrat, Atropin-sulfat, Natriumsalicylat, Antipyrin verfärben sich stark dunkel, Chininsulfat wird grün (Thalleoichinreaktion); die Lsgg. büßen durch die Thoriumbehandlung nach längerer Zeit ihre pharmakologischen Eigenschaften ein. Tyrosinlsgg. lassen einen schwarzen Nd. fallen, Brenzcatechin wird dunkel, Homogentisin-säurelsg. braun unter B. eines schwarzen Nd., Resoreinlsg. gelb, Adrenalinlsg. rot (die Fe_2Cl_6 -Rk. tritt nicht mehr ein). Es gelingt, durch Thorium X Stärke und Eiweiß zu hydro-lysierten, die Löslichkeit der harnsauren Salze zu erhöhen u. sogar in weitgehender Weise chem. zu verändern.

Nach den Beobachtungen der Vff. kommen die erzielten Effekte durch reine Strahlenwrkg. zustande. Diese Wrkg. des Thoriums X ist eine im Vergleich zu der durch Radiumemanation beobachtete sehr bedeutende und nicht wunderbar, wenn man bedenkt, daß sein Zerfall im Vergleich zu dem des Radiums geradezu explosionsartig genannt werden kann. (Berl. klin. Wchschr. 49. 2444—46. 23/12. 1912. Wien. I. Med. Univ.-Klin.) PROSKAUER.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Alexander Kossowicz, *Die Zersetzung von Harnstoff, Harnsäure, Hippursäure und Glykokoll durch Schimmelpilze*. 2. Mitteilung. Vf. konnte die Beobachtungen der 1. Mitteilung (Ztschr. f. Gärungsphysiologie, allg., landw. u. techn. Mykologie 1. 60; C. 1912. I. 1850) dahin ergänzen, daß auch die Pilze *Penicillium crustaceum*, *Penic. brevicaulis*, *Aspergillus glaucus* und *Cladosporium herbarum* in mannit- oder dextrosehaltigen Nährsgg. Glykokoll oder Hippursäure als einzige N-Quelle verwerten können. Bei den drei zuerst genannten Pilzen konnte stets kräftige B. von NH_3 nachgewiesen werden, bei *Cladosporium herbarum* nur in den glykokollhaltigen Nährsgg. Einige der vom Vf. untersuchten Pilze sind auch imstande, *Harnsäure* (*Aspergillus glaucus*, *Isaria farinosa*, *Penicillium glaucum*, *Mucor Boidin*, *Phytophthora*, *Botrytis Bassiana*), *Hippursäure* (*Penicillium glaucum*, *Aspergillus niger*, *Aspergillus glaucus*, *Isaria farinosa*, *Botrytis Bassiana*, *Phytophthora*, *Cladosporium*, *Fusisporium*) und *Glykokoll* (*Penicillium glaucum*, *Botrytis Bassiana*, *Isaria farinosa*, *Phytophthora*, *Cladosporium*, *Fusisporium*, *Aspergillus niger*, *Aspergillus glaucus*, *Mucor Boidin*) als gemeinsame alleinige Kohlenstoff- u. Stickstoffquelle zu verwerten. (Ztschr. f. Gärungsphysiologie, allg., landw. u. techn. Mykologie 2. 51—55. 1912.)

KEMPE.

Alexander Kossowicz, *Nitritassimilation durch Schimmelpilze*. 1. Mitteilung. Vf. führte Verss. über die Nitritassimilation folgender 10 Pilze aus: *Botrytis Bassiana*, *Penicillium glaucum* Link, *Mucor* γ *Boidin*, *Cladosporium herbarum*, *Phytophthora infestans*, *Penicillium brevicaulis*, *Aspergillus glaucus*, *Aspergillus niger*, *Isaria farinosa* und *Fusisporium*. Alle diese Schimmelpilze konnten Nitrit als alleinige N-Quelle assimilieren. Da hierbei ein Ammoniaknachweis nur bei zwei Pilzen erbracht werden konnte, glaubt Vf. schließen zu dürfen, daß Schimmelpilze das Nitrition auch direkt, ohne vorhergehende Reduktion zu NH_3 , aufnehmen können. In sonst guten Nährsgg. wurde bei mäßigen Konzentrationen eine besondere Giftwrkg. von Nitriten auf Schimmelpilze nicht beobachtet. (Ztschr. f. Gärungsphysiologie, allg., landw. u. techn. Mykologie 2. 55—58. 1912. Sep. v. Vf.)

KEMPE.

Alexander Kossowicz, *Die Verwendung von Milchsäure und Milchsäurebakterien bei der Gurkensäuerung*. (Vgl. Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 12. 757; C. 1910. I. 465.) Vf. teilt seine bezüglich der Anwendung von Milchsäure und Milchsäurebakterien bei der Gurkensäuerung gemachten Erfahrungen mit. Bakterien der Mesentericusgruppe, die nach ADERHOLD neben *Bact. coli* und Fluorescenten für fehlerhafte Gärungen verantwortlich zu machen sind, zeigten nach Verss. des Vfs., die in Gemeinschaft mit L. v. Gröller ausgeführt wurden, in 0,2% Milchsäure enthaltenden mineralischen Asparaginzuckerlsgg. und in Gurkensaft mit gleichem Milchsäuregehalt nur schwache Entw., kamen in rein mineralischen Zuckerlsgg. gar nicht zu einer merklichen Entw. u. stellten auch in den zuerst genannten Nährböden bei 0,3% Milchsäure ihre Entw. ein. Diese Konzentration wirkte auch auf Fluorescenten und andere Bakterien stark entwicklungshemmend. (Ztschr. f. Gärungsphysiologie, allg., landw. u. techn. Mykologie 2. 78—80. 1912. Sep. v. Vf.)

KEMPE.

Th. Bokorny, *Mikrochemischer Nachweis des Kaliums in Hefen- und anderen Zellen. Die Bedeutung des Kaliums*. Vf. benutzt die Rk. der Kaliumsalze mit Natriumkobaltnitrit, das er in wss. Lsg. mit oder ohne Zusatz von Essigsäure verwendet. Um die Ausscheidung des Doppelsalzes deutlich zu machen, kann man

eine Behandlung mit Ammoniumsulfid anschließen, wodurch sich der Nd. schwarz färbt. KCl gibt bei einer Verdünnung von 1:5000 noch einen Nd. mit dem Kobaltreagens bei 8°. Kreatin und Ammoniumsalze geben mit dem Kobaltreagens eine der K-Verb. ähnliche Verb. Das Ammoniumdoppelsalz läßt sich mit eiskaltem W. leichter entfernen als das K-Salz. Auch Pepton gibt mit Natriumkobaltnitrit (+ Eg.) einen Nd. (noch bei einem Gehalt von 0,25%). In der Hefe ließ sich das K mit Hilfe des Kobaltreagens nur im Zellsaft nachweisen. Damit ist aber nicht erwiesen, daß es im Protoplasma u. im Zellkern nicht vorkommt. Es ist möglich, daß die von manchen Forschern vermutete Kaliumeiweißverb. jene Rk. gar nicht gibt. — Für die Entw. der Hefe ist K nötig, wie besondere Vegetationsverss. zeigten. Das K läßt sich nicht durch Rubidium ersetzen. (Allg. Brauer- u. Hopfen-Ztg. 52. 113—14. 13/1. Sep.)

KEMPE.

Th. Bokorny, *Wirkung von Uran-, Molybdän-, Vanadinsalzen auf Hefe und andere Mikroorganismen*. Die Ergebnisse der Arbeit sind teilweise schon früher (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 35. 118; C. 1912. II. 1484) referiert. Nachzutragen ist noch, daß bei den Gärversuchen, die unter Zusatz von molybdän-saurem Ammonium angesetzt waren, die Fl. sich blau färbte. Diese Blaufärbung wird durch Einw. der Spaltungsprod. des Rohrzuckers, besonders der Lävulose auf molybdänsaures Ammonium hervorgerufen. (Allg. Brauer- und Hopfen-Ztg. 52. 709—10. 22/3. 1912. Sep.)

KEMPE.

Th. Bokorny, *Einfluß der Caesium-, Rubidium- und Lithiumsalze auf die Hefe im Vergleich mit der Kalium- und Ammoniumwirkung*. Rubidium- und Caesiumsulfat wirkten bei Ggw. von Kalisalzen günstig auf die Entw. der Hefe; sie beschleunigten die Neubildung von Hefetrockensubstanz. Für sich allein, bei Abwesenheit des K, zeigen sie keine günstigere Wrkg. als das K für sich allein. — Lithiumsalze erwiesen sich als schädlich für die Hefenvermehrung. — Von den Kaliumphosphaten wirkt das Diphosphat ungünstiger auf die Entw. der Hefe als das Monophosphat, da bei ihm zu leicht Bakterien aufkommen. Eine Steigerung der Menge des Kaliumphosphats über 0,1% hinaus in der Nährflüssigkeit der Hefe bot keine Vorteile. — Die Unempfindlichkeit der Hefe gegen Ammoniumsalze ist ziemlich groß. 2% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ beeinträchtigten die Trockensubstanzvermehrung der Hefe nicht. (Allg. Brauer- u. Hopfen-Ztg. 52. 1469—70. 19/6. 1912. Sep.)

KEMPE.

Th. Bokorny, *Einige Beobachtungen über die Einwirkung gewisser Metallsalze auf Hefenvermehrung und Gerstenkeimung*. Bei den Verss. des Vf. wurde die Produktion der Hefe an Trockensubstanz durch einen extremen Gehalt der Nährlg. an KH_2PO_4 wie 4% nicht beeinträchtigt. Die Zus. der Hefenasche wurde durch diese hohe Zufuhr von P_2O_5 nicht verändert. — Über die Wrkg. von Caesium und Rubidium auf Gerste machte Vf. folgende Beobachtungen: Caesiumsulfat wirkt in einer Verdünnung bis zu 0,05% noch schädlich auf Gerstenkeimlinge. Erst bei Verdünnungen von 0,01% erfuhren die Keimlinge eine auffallende Förderung in ihrer Entw. Für Rubidiumsulfat ließ sich bei einem Gehalt von 0,2% Keimungsbeschleunigung feststellen. Eine Beschleunigung der Keimung durch 0,05% KCl war nicht zu bemerken. In höheren Konzentrationen schädigt KCl die Keimung der Gerste. — Verss. mit Spirogyren in 0,2%lg. Rubidiumsulfatlösung sprachen eher gegen als für eine Beschleunigung von Assimilation und Stoffwechsel. (Allg. Brauer- und Hopfen-Ztg. 52. 1905—6. 7/8. 1912. Sep.)

KEMPE.

Th. Bokorny, *Einwirkung des freien Ammoniaks auf die Hefe, Vergleich mit anderen Basen*. Vf. ließ Samen von Kresse, Gerste, Weizen, Hanf, Wicken, Erbsen

u. Feuerbohnen in wss. NH_3 -Lsgg. von 0,1—0,01% keimen. Nur bei 0,01%ig. NH_3 trat Keimung, aber auch langsamer als beim Kontrollversuch ein. Die Keimung hemmende Wrkg. des NH_3 ist stärker als die einer Kali- oder Natronlösung von gleichem Prozentgehalt. — Auch für die Hefe ist freies NH_3 ein recht schädlicher Stoff. Schon bei der Verdünnung des NH_3 von 0,05% wächst in einer sonst vortrefflichen Nährlsg. keine Spur von Bierhefe mehr. Kali ist für die Hefe weniger schädlich als NH_3 -Lsg. Bei der Verdünnung 0,05% hemmt es Wachstum und Vermehrung der Bierhefe noch nicht. Hefe kann erhebliche Mengen NH_3 binden. So wurden bei einem Titrationsversuch durch 12 g Preßhefe mit 3,6 g Trockensubstanz 0,374 g NH_3 gebunden. Diese Beobachtung spricht für die Ansicht des Vfs., daß die Giftwrkg. eine quantitative chemische Rk. ist. — Außer der Giftwirkung des NH_3 gegenüber Hefe untersuchte Vf. noch die von *Hydroxylamin*, *Hydrazin* und *Phenylhydrazin*. Salzsaures Hydroxylamin hemmt bei 0,1% das Hefenwachstum. Die 0,1%ig. Lsg. von Phenylhydrazinchlorid ist ebenfalls für die Hefe giftig. Vom Hydrazinhydrat genügen 0,002%, um jedes Hefen- und andere Pilzwachstum zu unterdrücken. Das Hydrazin verbindet sich also sehr leicht mit dem Plasmaeiweiß der Hefe. Das freie Phenylhydrazin hemmt in Lsgg. von 0,001% jedes Pilzwachstum. Es gehört zu den stärksten Hefengiften. (Allg. Brauer- und Hopfen-Ztg. 52. 2867—69. 16/11. 1912. Sep.)

KEMPE.

A. A. v. Richter, Über einen osmophilen Organismus, den Hefepilz *Zygosaccharomyces mellis acidi* sp. n. Der genannte Sproßpilz verursacht eine Säuerung und Vergärung des ausgeschleuderten oder noch in den von den Bienen fertig u. zugemachten Waben befindlichen Honigs. Dieser Pilz stellt einen originellen biologischen Typus dar, welcher hohe Konzentrationen nicht nur gut verträgt, sondern sogar gewissermaßen vorzieht. Das Optimum seines Wachstums wird in 3-fach n. Lsgg. erreicht, deren Konzentration ein osmotischer Druck von ca. 70 Atmosphären entspricht. Schroffen Konzentrationsänderungen gegenüber ist er ungewöhnlich resistent. Nach diesen Eigenschaften muß man den Pilz als einen speziell in dieser Richtung angepaßten osmophilen Organismus betrachten. Das Auftreten des Pilzes steht in Verbindung mit dem Auftreten des Honigtaus. Diese süßen Ausscheidungen der Blattläuse werden von den Bienen gierig gesammelt. Der daraus bereitete Honig enthält ungewöhnlich viel N-Verbb. und bietet daher den Pilzsporen besonders günstige Entwicklungsbedingungen. (Mykologisches Zentralblatt I. 67—76. 1912. St. Petersburg. Univ. Sep. vom Vf.)

KEMPE.

M. Javillier, Über den Ersatz des Zinks durch verschiedene chemische Elemente bei der Kultur des *Sterigmatocystis nigra*. (Vgl. Bull. d. Sciences Pharmacol 19. 513; C. 1912. II. 1781.) Vf. hat auf experimentellem Wege festgestellt, daß das Zn in seiner physiologischen Wrkg. auf den *Aspergillus niger* durch kein anderes chemisches Element ersetzt werden kann. Nur ein einziges Element, das Cadmium, zeigt insofern eine Analogie mit dem Zn, als es in Mengen von 1:1000000 die Myceliumausbeute um das 2,6-fache zu steigern vermag, gegenüber einer 6,2-fachen Ausbeute durch die gleiche Menge Zn. Gleichzeitig hindert das Cd aber sehr beträchtlich die Sporenbildung, die bei Ggw. von größeren Cd-Mengen völlig unterbleibt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 1551—52. [23/12.* 1912.]

DÜSTERBEHN.

J. Morgenroth und M. Kaufmann, Arzneifestigkeit bei Bakterien (*Pneumokokken*). Der chemotherapeutischen Beeinflussung der Pneumokokkeninfektion durch das Äthylhydrocuprein entspricht eine Arzneifestigkeit der Pneumokokken gegenüber diesem Chininderivat. Die Entstehung der Festigkeit erfordert nur wenige Passagen

durch erfolglos behandelte Mäuse. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 15. 610—24. 12/12. [17/8.] 1912. Berlin. Bakter. Abtlg. d. Pathol. Inst. d. Univ.)
PROSKAUER.

L. Gutmann, *Zur experimentellen Chemotherapie der Pneumokokkeninfektion.* Im Anschluß an die Arbeit von MORGENROTH und KAUFMANN (vgl. vorst. Ref.) hat Vf. die Unterss. auf andere Pneumokokkenstämme ausgedehnt. Das Äthylhydrocuprein zeigt bei sämtlichen Stämmen (12) im prophylaktischen Vers. an der Maus in gleichartiger Weise seine ausgeprägte chemotherapeutische Wrkg. Ebenso war die Injektion der öligen Lsg. der Äthylhydrocupreinbase von prophylaktischem Einflusse. Die Rk. der Pneumokokken auf diese Verb. im Tiervers. dürfte ein geeignetes Hilfsmittel der bakteriologischen Diagnostik werden. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 15. 625—44. 12/12. [17/8.] 1912. Berlin. Bakter. Abtlg. d. Pathol. Inst. d. Univ.)
PROSKAUER.

Takaoki Sasaki, *Über den Abbau einiger Polypeptide durch Bakterien.* II. Mitteilung. *Untersuchungen mit nicht verflüssigenden Bakterien.* (Vgl. Biochem. Ztschr. 41. 174; C. 1912. II. 540.) Eine Reihe von *Gelatine nicht verflüssigenden Bakterien* (Typhus, Paratyphus A u. B, Dysenterie FLEXNER u. SHIGA-KRUSE, Mäusetyphus, Hühnercholera, Micrococcus tetragenus) spaltet *Glycyl-l-tyrosin* und *Glycylglycin* in ihre Komponenten in ausgiebigem Maße. Daraus ergibt sich die Zugehörigkeit des proteolytischen Fermentes dieser Bakterien zur *Erepsin*gruppe. (Biochem. Ztschr. 47. 462—71. 31/12. [17/11.] 1912. Tokio. Lab. des Kyoundo Hospitals.)
RIESSER.

Takaoki Sasaki, *Über den Abbau einiger Polypeptide durch Bakterien.* III. Mitteilung. *Untersuchungen mit verflüssigenden Bakterien.* Auch die *Gelatine verflüssigenden Bakterien* spalten *Glycyl-l-tyrosin* und *Glycylglycin* (vgl. vorst. Ref.). Untersucht wurden 12 verschiedene Bakterienarten. Die beobachtete intensive, *Erepsin*-artige Wrkg. muß im Hinblick auf die reiche Bakterienflora des Darms beim Abbau der Proteine im Darmkanal eine erhebliche Rolle spielen. (Biochem. Ztschr. 47. 472—81. 31/12. [17/11.] 1912. Tokio. Lab. des Kyoundo-Hospitals.)
RIESSER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

A. J. J. Vandevelde, *Internationales Verzeichnis der während des Jahres 1910 veröffentlichten Arbeiten über Zusammensetzung, Analyse und Verfälschung der Lebensmittel.* Zusammenstellung der wichtigsten nahrungsmittelchemischen Publikationen des Jahres 1910. (Ann. des Falsifications 4. 1—16. Sept. 1911; 5. 17 bis 32. Febr. 33—40. April. 41—48. Juni: 49—64. Juli. 65—80. August. 81—96. Sept. 97—104. Okt. 105—12. Nov. 113—28. Dezember 1912.)
DÜSTERBEHN.

Badische Anilin- und Sodafabrik, *Über Natriumhydrosulfit.* Bemerkungen zur Abhandlung von BONIS (Ann. des Falsifications 5. 369; C. 1912. II. 1486), besonders in Hinsicht auf die Verwendung von Blankit zur Entfärbung des Zuckers, deren Vorzüge anerkannt sind, u. welche keine Änderung in der Zus. des Zuckers mit sich bringt. Weiter einige historische Richtigstellungen. — Wendet man rationelle Mengen zur *Entfärbung des Weins* an, so bildet sich hauptsächlich Bisulfit. Sollte sich auch Thiosulfat bilden, so kann das nur in Mengen sein, welche zu vernachlässigen und absolut bedeutungslos sind. Schweflige S. und Bisulfit haben sich aber schon seit vielen Jahren in der Ernährung eingebürgert. (Ann. des Falsifications 5. 579—80. Dezember 1912. Neuville-sur-Saône.)
BLOCH.

P. Grélot, *Die 1911er weißen und blaßroten lothringer Weine*. Eine tabellarische Übersicht über die vollständige Analyse von 8 weißen und 6 blaßroten Weinen im Vergleich mit solchen aus den Jahrgängen 1893, 1904 und 1910. (Ann. des Falsifications 5. 564—68. Dezember 1912. Nancy. Pharmazeut. Hochschule.) GRIMME.

H. Witte, *Einige Bemerkungen und Vorschläge zu dem „Entwurf zu Festsetzungen über Essig und Essigessenz“*. I. Weinessig. Der genannte Entwurf („Entwürfe zu Festsetzungen über Lebensmittel“, herausgegeben vom Kaiserl. Gesundheitsamte, Berlin 1912, Heft 3) läßt als Weinessig — Traubenessig ist damit gleichbedeutend — nur das lediglich aus Wein gewonnene Gärungserzeugnis gelten. Diese und einige damit in Verbindung stehende Forderungen sind an sich berechtigt. Ihre Durchführung ist aber nicht als notwendig anzuerkennen in Anbetracht des infolge der langjährigen Bestrebungen des Vereins der Weinessigfabrikanten seit längerem bestehenden und unseren deutschen Verhältnissen angepaßten Handelsgebrauches, nach dem „Weinessig“ ein durch Essiggärung gewonnener Essig ist, zu dessen Herst. eine mindestens 20% Wein enthaltende Maische benutzt wurde. Vf. empfiehlt deshalb, die bewährten Bezeichnungen „reiner Weinessig“ u. „Weinessig“ schlechthin beizubehalten und von den im Entwürfe vorgesehenen Bezeichnungen „Weinessig“ und „Weinessigverschnitt“ abzusehen. Für letzteren wird im Entwürfe weiter gefordert, daß mindestens $\frac{1}{8}$ der im fertigen Essig enthaltenen Essigsäure dem verwendeten Weine entstammen soll. Hierbei kann der Fall eintreten, daß bei alkoholreichen Weinen weniger als 20% Wein in der Maische enthalten sein kann; es ist aber zu beachten, daß das Eigenartige beim Weinessig nicht die Säure, sondern das Aroma ist, u. daß sich deshalb die Beibehaltung der bisherigen Bestst. über den Mindestgehalt der Maische an Wein empfiehlt.

II. Essenzessig. Der Entwurf will im „Essenzessig“ einen neuen Gattungsbegriff schaffen. Dem kann Vf. nicht beipflichten, da das aus Essigessenz durch Verdünnen mit W. hergestellte Prod. ein Ersatz für Essig ist und deshalb als Kunstessig bezeichnet werden muß (vgl. Vf., Ztschr. f. öffentl. Ch. 15. 181; C. 1909. II. 141). Ferner soll nach dem Entwürfe für „Essenzessig“ die künstliche Färbung und Aromatisierung ohne Kennzeichnung zulässig sein. Dies steht aber im Widerspruche mit dem Nahrungsmittelgesetze, das verlangt, daß Nachahmungen und Kunstprodd. als solche gekennzeichnet werden.

III. Kochsalzzusatz. Der Entwurf enthält ein Verbot der Verwendung aller Konservierungsmittel; erlaubt ist lediglich ein Zusatz von CO_2 . Vf. befürwortet, auch die Verwendung von NaCl unter Kennzeichnung zuzulassen, da nach ROTENBACH (Dtsch. Essigind. 1911. 2) der Zusatz von CO_2 und NaCl zu den Bildnern und Fässern oder zum Essig selbst das Abtöten der Essigaale ermöglicht. — Die eingehende Begründung und Einzelheiten sind im Originale nachzulesen. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 18. 472—78. 30/12. [6/11.] 1912. Merseburg.) RÜHLE.

J. Hanzawa, *Über Pilze und Zusammensetzung des japanischen Tamari-Koji*. In einigen Gegenden Japans benutzt man die aus Sojabohnen hergestellte Tamari-Soja als eine Art Sauce zum Würzen der Speisen. Sie wird von der gewöhnlichen Soja (aus Bohnen u. Weizen erzeugt) unterschieden. Zu ihrer Darst. läßt man die Bohnen in W. quellen, knetet u. formt den dicken Brei zu Ballen, die man einige Tage auf Hürden liegen läßt. Es entwickeln sich reichlich Pilze an ihrer Oberfläche. Damit ist das Tamari-Koji in der Hauptsache fertig. Es wird getrocknet, mit Salzwasser übergossen und einem 200—300 Tage dauernden Gärungsprozeß unterworfen. Der durch Abpressen gewonnene Saft wird gekocht und ist als Soja direkt verwendungsfähig oder wird konserviert. Aus dem Tamari-Koji wurden verschiedene Pilzarten isoliert, aber kein Rhizopus Tamari u. Aspergillus

Oryzae, die von anderen Autoren gefunden wurden. Es scheint jedenfalls eine Mehrzahl von Pilzen bei der Kojidarst. mitzuwirken. Die Zers. des Eiweißes der Bohnen durch die wilden Schimmelpilze des vom Vf. untersuchten Tamari-Koji war nicht so erheblich, wie sie von NIHISMURA (Bull. Coll. Agric. Tokyo 3.) in einem durch Aspergillus *Oryzae* erzeugten echten Tamari-Koji gefunden war. (Mykologisches Zentralblatt 1. 163—66. 8/6. 1912. Sapporo [Japan]. Lab. f. angew. Mykologie d. Landw. Inst. d. Tohoku-Univ. Sep. v. Vf.) KEMPE.

D. S. Pratt, *Roselle*. Es ist die Frucht von *Hibiscus sabdariffa* L.; die Pflanze ist neuerdings in den Philippinen aus anderen tropischen und subtropischen Gegenden eingeführt und wird mit Erfolg daselbst angebaut. Die Frucht wird zu *Marmelade* oder *Gelee* von schön roter Farbe und angenehmem, säuerlichem Geschmache verarbeitet. Nach Zus. und Verwendungsart ähnelt die Frucht sehr der Moos- oder Preiselbeere. Die Zus. ist in %: W. 82,49, Trockenrückstand 17,51, Asche 1,26, in W. Unl. 7,39, S. als Äpfelsäure 3,31, reduzierender Zucker als Invertzucker 0,82, Rohrzucker 0,24, Benzoesäure 0. Die Äpfelsäure ist ausschließlich die rechtsdrehende Modifikation. Wein- und Citronensäure sind nicht vorhanden. Die S. ist über die ganze Pflanze verteilt; die Blätter enthalten davon etwa 1,25, die Stengel etwa 0,60%. Zur Herst. von Sirup oder einem weinartigen Erzeugnisse kann die ganze Pflanze verarbeitet werden, es sei denn, daß besonderer Wert auf Färbung u. Wohlgeschmack u. Geruch gelegt wird. Vf. gibt für beiderlei Verwertungsarten (Sirup und Wein) genaue Vorschriften. Ein Rosellewein zeigte folgende Zus. (%): Gesamtsäure als Äpfelsäure durch Titration 0,64; flüchtige S. als Essigsäure 0,02; Alkohol (Raum-%) 8,80; D. des Weins 1,0631, des entgeisteten Rückstandes 1,0762; Extrakt 19,79; direkte Polarisation V° —37,20; Invertzucker 13,68, Rohrzucker 1,05; Protein ($N \times 6,25$) 0,092; Asche 0,380; P_2O_5 0,016. (The Philippine Journ. of Science 7. 201—5. Juni 1912. Manila, P. I. Lab. of Organic Chemistry. Bureau of Science.) RÜHLE.

Pharmazeutische Chemie.

C. Stöck, *Über die Verwendung des Essigs, der Essigsäure und ihrer Salze in der Pharmazie* gibt Vf. eine kurze Übersicht. (Dtsch. Essigind. 16. 472. 20/12. 1912.) KEMPE.

P. Forck, *Bakteriologisches aus der Apotheke*. Keimgehaltsbest. zahlreicher Sirupe verschiedenen Alters, verschiedener Infuse, resp. Abkochungen, sowie zahlreicher in der Apotheke vorrätiger Lsgg. Es ergab sich, daß nur die Lsgg. keimfrei waren, während die anderen untersuchten Präparate alle mehr oder weniger keimhaltig waren. Betreffs Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Apoth.-Ztg. 27. 1022—23. 25/12. 1912. Hermsdorf.) GRIMME.

C. Mannich und L. Schwedes, *Tricarbin*. (Vgl. Apoth.-Ztg. 27. 701; C. 1912. II. 1576.) Vf. bestätigen, daß das jetzt im Handel befindliche Tricarbin reiner Kohlen säureglycerinester ist. — *Hyperol*. Hyperol ist die in 0,975 g schwere Tabletten gepreßte TANATARSche Verb. von Harnstoff mit H_2O_2 , $NH_2 \cdot CO \cdot NH_2 \cdot H_2O_2$, der kleine Mengen einer organischen S. zugesetzt sind. Hyperolmundwassertabletten bestehen zu $\frac{1}{3}$ aus Hyperol und zu $\frac{2}{3}$ aus Harnstoff; sie sind im Mittel 0,55 g schwer und mit Pfefferminzöl und Anethol aromatisiert. — *Ortizon*. Das zu 0,33 g schwere Kugeln geformte Ortizon enthält als wesentlichen Bestandteil die TANATARSche Verb. von Harnstoff mit H_2O_2 , die mit Hilfe von Stärke und

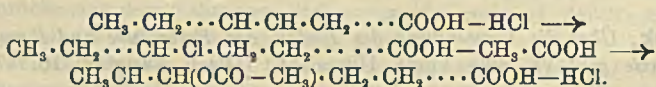
Mineralsubstanzen (Argilla) in die erwähnte Form gebracht und mit Pfefferminzöl aromatisiert worden ist. (Apoth.-Ztg. 27. 1029—30. 28/12. 1912. Göttingen. Pharm. Lab. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

O. Anselmino und L. von Gusnar, *Tinctura Rhei aquosa*. Die Unters. erstreckte sich auf Tinkturen, die mit Pottasche oder Soda mit oder ohne Zusatz von Borax bereitet worden waren. Es ergab sich, daß mit der vom Arzneibuch vorgeschriebenen Arbeitsweise (Pottasche ohne Borax) eine vorschriftsmäßige Tinktur nicht zu erhalten ist. Die ohne Borax bereitete Tinktur ist indessen haltbar, d. h. sie ist kein Nährboden für Organismen. Ersetzt man dagegen die Pottasche durch Soda, so erhält man ein Präparat, welches äußerlich allen Anforderungen entspricht. Borax wirkt als Konservierungsmittel, aber nicht konservierend gegen Organismen, sondern gegen die Wrkg. des Luftsauerstoffs. (Apoth.-Ztg. 27. 1008—9. 21/12. 1912. Berlin. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

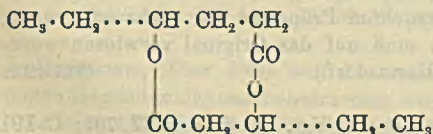
Owen T. Williams, *Lebertran*. Bei der Isolierung der ungesättigten Fettsäuren des Lebertrans erhielt Vf. SS. mit den verschiedensten Mol.-Gew., und zwar stieg das Mol.-Gew. mit der fallenden Jodzahl. Folgende Werte wurden gefunden:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Jodzahl	178,7	173,3	171,1	170,5	165,6
Mol.-Gew. . . .	319,7	349,3	374,1	459,4	524,4.

Die Säure mit dem Mol.-Gew. 459,4 gab bei der Einw. von Brom in Eg. ein festes Bromprod. mit 69,8% Br, entsprechend einer Säure mit 18 C-Atomen und 4 Doppelbindungen (Theorie 69,9% Br). Erhitzte man sie in einer H-Atmosphäre mit alkoh. KOH und W., so ergab die Best. des Mol.-Gew. einen Wert von 290,5, der wahre Wert für die SS. des Lebertrans. Die B. der hochmolekularen SS. spricht Vf. als eine Polymerisation an, eventuell hervorgerufen durch Oxydation und B. von OH-Gruppen. Diese Rk. kann z. B. unter Anwendung von HCl im Sinne folgender Gleichungen gedacht werden:



Ein anderes Polymeres bildet sich durch 1-stdg. Verseifung mit Alkali in einer H-Atmosphäre. Vollständige Verseifung tritt nicht ein, sondern es scheidet sich ein unl. hellgelbes, geruchloses Öl ab, welches in allen Verhältnissen mit Ä. mischbar ist, reichlich Jod entfärbt, also stark ungesättigt ist. Es wird nicht durch 1-stdg. Kochen mit alkoh. KOH gelöst. Es ist nicht ausgeschlossen, daß hierbei die Polymerisation bis zur B. nebenstehender cyclischer Verbindung



gegangen ist. Es ergibt sich also, daß bei der Herst. von Lebertran unter möglichstem Ausschluß einer Oxydation (H-Atmosphäre) ganz andere Prodd. entstehen müssen, als unter Einfluß des atmosphärischen O. Hierdurch erklärt sich auch die wechselnde biologische Wrkg. verschiedener Transorten. (Pharmaceutical Journ. [4] 35. 806—9. 28/12. 1912. Liverpool.) GRIMME.

Agrikulturehemie.

Ach. Grégoire, *Beitrag zum Studium des Säuregehaltes des Bodens*. Unter Mitwirkung von J. Hendrick, E. Carpiaux und E. Germain. Die Methoden, die man bisher zur Best. der Bedürfnisse des Bodens an Kalk vorgeschlagen hat, geben nach den Ausführungen des Vfs. keine zuverlässigen Resultate. Er hat daher zunächst eine *jodometrische Methode zur Best. des Säuregehaltes des Bodens* ausgearbeitet, wobei er die schon von KJELDAHL in der Acidimetrie verwendete Tatsache benutzt, daß die Rk.: $5KJ + KJO_3 + 6HA = 6KA + 3H_2O + 6J$ auch bei sehr schwachen und verd. SS. glatt verläuft, wenn man $Na_2S_2O_3$ der Mischung von Jodid und Jodat hinzufügt. Der Boden wird mit 15 cem einer Lsg. nach KJELDAHL, die 55,3 g KJ, 14,3 g KJO_3 und 99,2 g $Na_2S_2O_3 \cdot 5aq.$ enthält, 24 Stdn. digeriert und die verbrauchte Menge $Na_2S_2O_3$ jodometrisch bestimmt. Die Lsg. nach KJELDAHL reagiert mit den schwächsten u. in W. unl. organischen SS. Vom MOHRschen Salz, vom Alaun, $Al_2(SO_4)_3$ und $AlCl_3$ reagiert die an Fe, bezw. Al gebundene S. Natriumdicarbonat reagiert nur wenig, Calciumdicarbonat bedeutend stärker. Von der Orthophosphorsäure werden $\frac{2}{3}$ der Acidität bestimmt. SiO_2 und Kieselsäurehydrat reagieren kaum merklich. Bei einigen Böden mit geringem Gehalt an organischen SS. entspricht die jodometrisch ermittelte Acidität vollkommen der durch das KJELDAHLsche Reagens aus den Böden in Lsg. gebrachten Menge von Fe- und Al-Hydroxyd.

Um die mit dem Reagens nach KJELDAHL bestimmte Acidität des Bodens mit dessen Gehalt an Humussubstanzen vergleichen zu können, hat Vf. eine Methode zur *Best. des organischen Kohlenstoffs in Böden* ausgearbeitet. Der Boden wird im Quarzrohr im Sauerstoffstrome verbrannt und das gebildete CO_2 mit Barytlg. in einer PETTENKOFERSchen Röhre absorbiert. Letztere wird dann mit einem Asbestfilter, ähnlich dem bei der Zuckerbest. nach ALLIEN benutzten, verbunden, u. das ausgeschiedene $BaCO_3$ abfiltriert. Im $BaCO_3$ wird die CO_2 -Menge in dem App. (Fig. 6) in Freiheit gesetzt und gasvolumetrisch bestimmt. Das Entwicklungsgefäß oder die Filterröhre, welche letztere am anderen Ende mit einem Gummischlauch u. Glasstab verschlossen ist, ist durch einen Schliff mit einem Zylinder von ca. 45 mm Durchmesser u. 350 mm Länge verbunden, der wieder durch einen Glashahn mit Bohrung von 5–6 mm mit einer Glaskugel von ca. 75 cem Inhalt in Verbindung steht. Die Glaskugel trägt einen Tubus, der durch einen Gummischlauch mit der Meßröhre verbunden ist. Zur Konstanthaltung der Temp. befindet sich der abgebildete App. in einem Wasserbassin. Bei dieser Versuchsanordnung läßt es sich vollkommen vermeiden, daß das entwickelte CO_2 mit Kautschuk in Berührung kommt. Kautschuk absorbiert nämlich CO_2 in erheblichem Maße. Ein Stopfen von ca. 25 g absorbierte, in das Entwicklungsgefäß eingeführt, ca. 8 cem CO_2 .

Zur CO_2 -Best. wird der Zylinder bei horizontaler Lage mit 10 cem HNO_3 gefüllt und mit dem das $BaCO_3$ enthaltenden Gefäß verbunden u. in das Wasserbad getaucht. Nachdem die Temp. konstant geworden ist, stellt man den Zylinder bei geöffnetem Hahn senkrecht. Nach Beendigung der Gasentw. u. geringer Senkung des Niveaus im Niveaurohr schließt man den Hahn u. schüttelt den App., um die Zus. des Gemisches von CO_2 und Luft homogen zu machen u. das Gleichgewicht zwischen dem Gas und der Fl. herzustellen. Nach Wiedereinsetzung des App. ins Wasserbad öffnet man den Hahn, sobald die Temp. konstant geworden ist, u. liest ab. Zur abgelesenen Gasmenge hat man noch die von der HNO_3 im Entwicklungsgefäß absorbierte Menge hinzuzufügen, die abhängig vom Partialdruck des CO_2 im

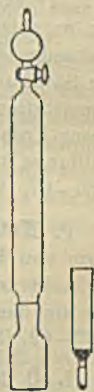


Fig. 6.

Gasgemisch ist und zu deren Best. man den Inhalt des Entwicklungsgefäßes und die Löslichkeit der CO_2 im HNO_3 der D. 1,20 kennen muß. Die Methode, an chemisch reinen Stoffen geprüft, gab gute Werte.

An einer größeren Anzahl von Böden hat Vf. die wichtigsten Methoden zur Best. der Bedürfnisse des Bodens an Kalk geprüft u. mit seinen eben beschriebenen Methoden verglichen. Alle Böden, selbst die, welche sich Lackmus gegenüber völlig alkal. verhielten, u. solche, die erhebliche Mengen CaCO_3 enthielten, zeigten sich dem Reagens von KJELDAHL gegenüber sauer. Zwischen der Rk. des Bodens Lackmus gegenüber u. dem Gehalt an in NH_4Cl -Lsg. l. Kalk bestehen Beziehungen, wobei aber häufig Ausnahmen vorkommen. Eine sehr deutliche Proportionalität ergibt sich für den Gehalt des Bodens an organischem C und seine Rk. Eine noch deutlichere Beziehung besteht zwischen der durch das KJELDAHL'sche Reagens angezeigten Acidität des Bodens und seiner Rk. gegenüber Lackmus. Nach diesen Beobachtungen gibt die jodometrische Best. der Acidität des Bodens ebenso gute Resultate wie die anderen bisher üblichen Methoden. (Bull. Soc. Chim. Belgique 26. 336—42. Juni. 362—75. Juli. 386—409. Aug.—Sept. 1912.) KEMPE.

G. Gin, *Die schwarze Erde des Tales von Oued R'Dom in Marokko*. Drei Proben dieser Erde zeigten folgende Zus. SiO_2 : 296,3, 318,2, 364,1, Al_2O_3 : 856,3, 609,4, 562,5, Fe_2O_3 : 3,8, 4,2, 4,3, P_2O_5 : 1,2, 1,4, 1,3, CO_2 : 5,4, 5,8, 5,8, CaO : 5,8, 6,1, 6,3, MgO : 2,9, 3,1, 3,0, K_2O : 4,1, 4,7, 4,3, organische Substanz: 24,6, 26,6, 30,1, Trockenverlust bei 110: 8,2, 7,9, 7,4, Konstitutionswasser: 10,2, 9,2, 8,4, N der organischen Substanz: 1,52, 1,72, 1,84%. Diese Erde, welche in trockenem Zustande schwarz ist, vermag 34,4% W. zurückzuhalten und erfordert 51,2% W. zur Sättigung. 1 qm dieser Erde kann also etwa 343 l eingesaugtes u. etw 200 l Konstitutionswasser, zusammen also 543 l W. zurückhalten. Die schwarze Farbe dieser Erde wird durch eine amorphe, humusartige Substanz hervorgerufen, die in Kalilauge teilweise mit brauner Farbe l. ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 1166—67. [2/12.* 1912.]) DÜSTERBEHN.

P. Nottin, *Agrologische Studie des Mangans*. Vf. hat das Schicksal des in Form von Manganosalz dem Boden zugesetzten Mangans studiert u. gefunden, daß die Ackererde das Mn unl. macht und zurückhält, und zwar in analoger Weise, wie sie das NH_3 , K_2O und P_2O_5 absorbiert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 1167—69. [2/12.* 1912.]) DÜSTERBEHN.

L. C. Maillard, *Bildung von Humus und mineralischen Brennstoffen ohne Mitwirkung von Luftsauerstoff, Mikroorganismen, hohen Temperaturen oder starken Drucken*. Vf. bringt die B. von Melanoidinen aus Aminosäuren und Zucker (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 66; C. 1912. I. 717) mit der Entstehung von Humus u. mineralischen Brennstoffen in Beziehung. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 1554—56. [23/12.* 1912.]) DÜSTERBEHN.

Max Geldmacher, *Die Düngefähigkeit des Phonoliths*. Erwiderung auf die Einwendungen von FELBER (Ztschr. f. angew. Ch. 25. 765; C. 1912. I. 1923) gegen die vom Vf. veröffentlichten günstigen Düngungsresultate mit *Phonolith*. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 32. 10/1. 1913. [19/6. 1912.]) JUNG.

U. Somma, *Bewässerung von Olivenbäumen und ihre Wirkung*. Die an mehreren Tabellen erläuterten Verss. ergaben, daß regelmäßige Bewässerung bei Olivenbäumen sowohl im allgemeinen Wachstumsbefördernd wirkte als auch sehr günstig die Blattbildung, den Fruchtansatz und die Reifung beeinflußt. Der Wassergehalt und Fettgehalt der reifen Früchte ist etwas erhöht. (Staz. sperim. agrar. ital. 45. 930—39. Bari. Techn. Inst.) GRIMME.

K. Andrlik, J. Urban und V. Staněk, *Bericht über die vom Verein der Zuckerindustrie in Böhmen veranstalteten vergleichenden Anbauversuche mit Rübensamen*. Die Verss. ergeben, ebenso wie die früher angestellten, daß verschiedene Sorten von Zuckerrübensamen ihre relative Qualität nach Gehalt und Ertrag an allen Versuchsarten beibehalten. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 37. 119—28. Dezember 1912.) RÜHLE.

E. B. Hart, G. C. Humphrey und F. B. Morrison, *Ein Vergleich zwischen Alfalfaheu und Mais hinsichtlich ihres Einflusses auf das Wachstum*. Zwei junge Kühe wurden 6 Wochen lang in der Hauptsache mit Mais, zwei andere mit Alfalfaheu gefüttert; nach Ablauf der Versuchsperiode erhielten die bis dahin mit Mais gefütterten Tiere 6 Wochen lang als Hauptnahrung Alfalfaheu, und die bis dahin mit Alfalfaheu gefütterten Tiere Mais. Während der ganzen Versuchszeit wurden Nahrung, Harn u. Faeces der Tiere sorgfältig analysiert, u. es wurde allwöchentlich ermittelt, um wieviel die Tiere an Gewicht zugenommen hatten. Ein Unterschied zwischen dem Alfalfaheu u. Mais hinsichtlich der Beeinflussung des Wachstums ließ sich nicht feststellen; die mit Alfalfaheu gefütterten Tiere gediehen ebenso gut wie die mit Mais gefütterten. Der Amid-N des Alfalfabeus scheint demnach den gleichen Nährwert zu besitzen wie der Protein-N des Mais. (Journ. of Biol. Chem. 13. 133—53. Nov. 1912. University of Wisconsin.) HENLE.

Bordas, *Über ein zum Mästen der Tiere des Wirtschaftshofes bestimmtes Pulver*. Das zum Mästen der Gänse und Enten, insbesondere zur Erzielung großer Fettlebern bestimmte Pulver bestand ursprünglich aus Eisenoxyd, Operment, Holzkohle und Stärke von wechselndem Mengenverhältnis. Später wurde das Operment durch Kermes ersetzt, bis schließlich auch dieses Pulver aus dem Handel verschwand und durch ein solches ohne As und Sb ersetzt wurde. Vf. stellt durch direkte Verss. mit Natriumarseniat fest, daß ein derartiges, As oder Sb enthaltendes Mastpulver für die Tiere schädlich ist und daher dem freien Verkehr entzogen werden muß. (Ann. des Falsifications 5. 581—86. Dezember 1912.) DÜSTERBEHN.

Mineralogische und geologische Chemie.

Richard Lachmann, *Beiträge zur Plastizitätsfrage*. Vf. verlangt, daß die Begriffe Mineraldeformation und Gesteinsdeformation, sowie bruchlose und plastische Umformung scharf auseinandergehalten werden. Außer der nicht eigentlich bruchlosen Umformung durch Kleinerztrümmerung (A. Kataklasstruktur) ist zu unterscheiden: B. die eigentliche plastische Umformung auf Grund mechanischer Umprägung des Minerals, C. die Umkrystallisation (Rekrystallisation), soweit sie mit einer Ortsveränderung verbunden ist, und D. die Ummineralisation, d. h. das mit einer Volumenänderung verknüpfte Neuzusammentreten der molekularen Baustoffe eines Minerals zu neuen Verbb. unter geänderten physikalischen Bedingungen. Was einschlägige Experimente anlangt, so weist Vf. namentlich auf KÄRMÄNS Versuchsanordnung hin (Ztschr. d. Ver. d. Ing. 2. 1748. 1911), bei der unabhängig voneinander auf einen Gesteinszylinder mit Hilfe von Glycerin ein „Manteldruck“ auf die Außenfläche ausgeübt werden kann, während 2 Nickelstahlruckstempel gegen die Basisflächen der Gesteinssäulen einen Druck bis zu 10 000 Atmosphären ausüben. Auf die Erörterungen des Vfs. kann im Einzelnen hier nicht eingegangen werden, am Steinsalz ließ sich feststellen, a) daß die plastische Umformung des Materials gegenüber der Umformung durch Lösungsumsatz (Rekrystallisation) quantitativ, d. h. als geologischer Faktor, keine Rolle spielt; b) daß die Ursache der

Deformation nicht in regionalen gebirgsbildenden Kräften, sondern in Vorgängen der Selbstumformung (Autoplastie) der Salzmassen gesucht werden muß, für welche ARRHENIUS thermische Volumenänderungen u. den Auftrieb des spezifisch leichten Salzes als Ursache annimmt. Die Frage erhebt sich nun, ob nicht auch bei den kristallinen Schiefen autoplaste Kräfte anstatt des Gebirgsdruckes zur Erklärung der Deformationen heranzuziehen sind. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1912. 745—57. 15/12. 1912. Breslau.)

ETZOLD.

T. V. Barker, *Krystallochemische Analyse*. Eine Beschreibung der durch v. FEDOROW ausgearbeiteten u. von diesem selbst bereits beschriebenen Methode (Ztschr. f. Krystallogr. 50. 513; C. 1912. II. 1058), kristallisierte Substanzen durch Winkelmessungen zu identifizieren. Die Methode ist auf im regulären System kristallisierende Körper nicht anwendbar. (Chem. News 106. 199—201. 25/10. 1912. Oxford.)

ETZOLD.

J. Uhlig, *Zur Kenntnis von Alunogen (Keramohalit) und Halotrichit*. Der Name *Alunogen* ist vor *Keramohalit* als der ältere von BEUDANT 1832 eingeführte vorzuziehen; die Zus. dieses Minerals ist auf Grund einer kritischen Sichtung der vorliegenden Analysen $\text{Al}_2\text{S}_3\text{O}_{12} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$, nicht $18\text{H}_2\text{O}$, wie die meisten Lehrbücher angeben. Dem *Halotrichit* scheint die Formel $\text{FeAl}_2\text{S}_4\text{O}_{16} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ zuzukommen, doch führen verschiedene Analysen (z. B. auch eine des Gemenges von Alunogen und Halotrichit aus dem Waitapu-valley im Rotoruavulkandistrikt der Nordinsel von Neuseeland) auf die Zus. $\text{FeAl}_2\text{S}_4\text{O}_{16} \cdot 22\text{H}_2\text{O}$, was vielleicht durch Verwitterung begründet ist. Aus einer nicht übermäßig sauren, aus einem Gemisch von $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ und $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ bis zur Sättigung hergestellten Lsg. schieden sich am oberen Rande des Becherglases Fasern von Halotrichit, im Inneren anscheinend reguläre Oktaeder aus, welche sich bald zersetzten und wohl einem Ferroaluminiumsulfat angehörten. Wenn für den sonst dem Halotrichit ganz ähnlichen *Pickeringit* die Formel $\text{MgAl}_2\text{S}_4\text{O}_{16} \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ angenommen wird, so sprechen des Vfs. Beobachtungen an Material aus dem Pustertal dafür, daß die Sachlage namentlich in bezug auf den Wassergehalt noch nicht genügend geklärt ist. Halotrichit u. Alunogen bilden sehr häufig mechanische Gemenge, in denen noch Gips, allerlei basische Sulfate, besonders des Eisens, Melanterit u. jedenfalls noch weitere Sulfate (der Alkalien), sowie Schwefel, Quarz, Silicate usw. auftreten. Da sich Halotrichit, wenigstens bei Zimmertemp., aus Lsgg. bildet, die mehr Mole $\text{Al}_2\text{S}_3\text{O}_{12}$ als FeSO_4 enthalten, ist sogar normalerweise stets etwas Alunogen neben Halotrichit zu erwarten. Halotrichit und Alunogen lassen sich u. Mk. leicht voneinander unterscheiden, indem ersterer einen höheren Brechungsexponenten hat und schiefe auslöschende Nadelchen bildet, während letzterer anscheinend nur in monoklinen Täfelchen und Schüppchen erscheint. Halotrichit und wahrscheinlich auch Alunogen haben sich in der Natur jedenfalls aus angesäuerten Lsgg. abgeschieden, während aus neutralen bis schwach sauren Lsgg. sich die verschiedenen basischen Sulfate von Fe u. Al bildeten. Da bei der Entstehung der entsprechenden Sulfatlsgg. aus Eisenkiesen oder bei vulkanischen Exhalationen gewöhnlich auch reduzierende Gase (H_2S und SO_2) anwesend sind, ist es nur selten zur B. neutraler Ferrisulfate gekommen. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1912. 723—31. 1/12. 766—76. 15/12. 1912. Bonn.)

ETZOLD.

W. Wernadski, *Über die gediegenen chemischen Elemente in der Erdkruste*. In seinem russisch geschriebenen Lehrbuche hat Vf. eine Tabelle von 106 Mineralien, welche gediegenen Elementen entsprechen, zusammengestellt, welche er hier deutsch wiedergibt, wobei auf die wahrscheinlich noch vorhandenen Lücken und

die möglicherweise auf Grund eingehender Unterss. aus der Tabelle wieder zu entfernenden Mineralien hingewiesen wird. Der Umstand, daß wenigstens 5% aller Mineralien nicht stöchiometrische Verbb., sondern freie Elemente oder deren homogene Mischungen sind, deutet auf einen eigentümlichen chemischen Zustand der Erdkruste hin. Viele Verhältnisse sind günstig für die Zerstörung chemischer Verbb.; so treffen sich bei vulkanischen Ausbrüchen viele Elemente im gasförmigen Zustand, u. alle Gase sind durch verschiedene elektrische Einww., Strahlung von ultraviolettem Licht oder verschiedene radioaktive Emanationen verändert. In Lsgg. liegen sehr verschieden verd. Zustände der Lösungsgenossen vor, die keine Möglichkeit für das Vorhandensein stöchiometrischer Verbb. lassen. In jedem kleinsten Teil der Erdkruste können viele, wenn nicht alle Elemente gefunden werden, sobald genügend genaue Methoden ausgebildet sein werden. Diese Elemente sind in einer äußerst deutlichen Verdünnung zu finden, die Vf. eine den Gesetzen der isomorphen Mischungen nicht entsprechende *mikrokosmische Mischung* genannt hat und die keinen Platz für stöchiometrische Verbb. läßt. Die meisten aus gediegenen Elementen gebildeten Mineralien sind „seltene“, so daß deren gesamte Menge nur etwa 0,1% der Erdkruste ausmacht. Diese Zahl hat eine große Bedeutung, da die gediegenen chemischen Elemente die sich immer bildenden und verbrauchenden Prodd. der chemischen Rkk. der Erdkruste sind. Im Ganzen sind bis jetzt nicht weniger als 47 Elemente in gediegenem Zustande in der Erdkruste nachgewiesen worden. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1912. 758—65. 15/12. 1912. Loswida.)

ETZOLD.

M. A. Rakusin, *Über die optischen und einige andere Eigenschaften der argentinischen Erdöle*. Im Anschluß an die Dissertation von LONGOBARDI (vgl. MECKLENBURG, Chem.-Ztg. 34. 1150; C. 1910. II. 1941) untersuchte der Vf. Erdöle aus Tartagal, Neuquen u. Mendoza. Bestimmt wurden die Carbonisationskonstanten. Das Rohöl aus Tartagal steht den polarimetrisch durchsichtigen nahe, während das Rohöl aus Mendoza ein Muttererdöl repräsentiert. Das Rohöl aus Neuquen scheint stark verwittert zu sein. Ferner wurde das optische Verhalten der heißen Fraktionen des Erdöles aus Tartagal geprüft. (Petroleum 8. 481—82. 1/1.) JUNG.

Analytische Chemie.

Ralph P. Devries, *Vergleich von fünf zur Härtemessung dienenden Methoden*. Es wird über vergleichende Unterss., die das Bureau of Standards zur Best. der *Härte von Metallen* angestellt hat, berichtet. Die Verss. wurden mit einer Reihe von Metallen von sehr hartem Stahl bis zu verhältnismäßig weichen Legierungen durchgeführt. Die Resultate zeigen, daß man mit der Kegel- und der Kugelprobe zu rationellen Härtewerten gelangt, u. daß die dynamischen Härteproben meistens nicht mit den Ergebnissen der statischen Proben übereinstimmen. (Journ. Franklin Inst. 174. 583—84. November 1912.) JUNG.

Maryan Górski, *Ein Beitrag zur Bestimmung der Kolloide im Ackerboden*. I. Teil. Zur Best. der Adsorptionsfähigkeit des Bodens (vgl. auch J. KÖNIG, J. HASENBÄUMER u. C. HASSLER, Landw. Vers.-Stat. 75. 377; C. 1911. II. 1707) sucht Vf. das *Verhalten des Bodens gegen Krystallviolett* zu benutzen. Dieser Farbstoff färbt nur Kieselsäure, aber nicht die Hydroxyde von Fe u. Al. Es wurde die Adsorptionsfähigkeit für Krystallviolett von 3 verschiedenen Böden gemessen und dabei die Gültigkeit der FREUNDLICHschen Gleichung: $\frac{x}{a} = \beta \cdot c^m$, wo x die

Menge der absorbierten Substanz, a das Gewicht des verwendeten Adsorptionsstoffes, c die Endkonzentration nach vollendeter Adsorption bedeutet, und β u. m konstante Größen sind (vgl. FREUNDLICH, Ztschr. f. physik. Ch. 57. 390; C. 1907. I. 441), festgestellt. Der Vergleich der Färbungsmethode mit der von VAN BEMMELEN (Behandlung des Bodens mit h. 25%ig. HCl und nachher mit h. Kalilauge) scheint auf einen Parallelismus der beiden Methoden hinzuweisen. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 15. 1201—16. Nov. [Sept.] 1912. Dublany.) KEMPE.

Cluß, v. Czadek, Devarda, Neresheimer, Prior, Ripper und Wittmann, *Untersuchung und Begutachtung der Nutzwässer für landwirtschaftliche und gewerbliche Zwecke*. Zusammenstellung der vom Verband der landwirtschaftlichen Versuchsstationen in Österreich angenommenen, hierauf bezüglichen Vorschriften. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 15. 1221—31. Nov. [Okt.] 1912.) KEMPE.

Cluß, v. Czadek, Devarda, Neresheimer, Prior, Ripper und Wittmann, *Die Untersuchung und Beurteilung der Abwässer*. Zusammenstellung der vom Verband der landwirtschaftlichen Versuchsstationen in Österreich angenommenen, hierauf bezüglichen Vorschriften. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 15. 1232—37. Nov. [Okt.] 1912.) KEMPE.

C. Blacher, P. Grünberg und M. Kissa, *Die Verwendung von Kaliumpalmitat bei der Wasseranalyse*. Bei Anwendung von Kaliumstearat (BLACHER, JACOBY u. KOEBER, Ztschr. f. angew. Ch. 22. 967; C. 1909. II. 60) zur Best. der Härte von Wässern hat sich herausgestellt, daß sich die Kaliumstearatlg. aus chemisch reiner Stearinsäure nicht herstellen läßt. Nähere Unters. haben ergeben, daß die bisher benutzten stearinsäuren Gemische aus fast gleichen Teilen Stearin- und Palmitinsäure darstellten, und daß *Palmitinsäure* allein sich weit besser für die Härtebest. eignet. Die Anwesenheit von Humaten, die z. B. bei Kesselwasseranalysen die Schaummethode ausschließen, stört bei der Palmitatmethode nicht. Bei der Unters. von Kesselwasser, welches viel Elektrolyte, Alkalisulfate u. Chloride enthält und deshalb die Hydrosol zum Ausflocken bringt, ist beim Einstellen des Neutralpunktes von Phenolphthalein in Ggw. des Indicators Anthranilsäure-Azodimethylanilin beobachtet worden, daß die Neutralpunkte dieser beiden Indicatoren, wie es scheint, sehr nahe beieinander liegen. Bringt man die letzten Spuren des Phenolphthaleinrots zum Verschwinden, so gerät man bereits in die saure Rk. des Dimethylaminazobenzols hinein, wodurch beim Titrieren mit Kaliumpalmitat eine stets stärker werdende Rosafärbung auftritt. Einige Tropfen 0,1-n. alkoh. KOH bringen die Färbung zum Verschwinden. Danach scheint es sicher zu sein, daß kolloidale Absorptionsverb. die Störung verursachen. Dazu kommt ferner, daß die alkoh. n-Palmitatlg. mit der Zeit sehr schwach sauer wird. Der Grund soll im Glycerin liegen, welches stets verseifbare Verb. aufweist. Man verfährt beim Einstellen des Neutralpunktes vor dem Titrieren mit Kaliumpalmitat am besten so, daß man eine sehr schwache alkal. Phenolphthaleinrk. übrig läßt. 100 ccm des zur Härtebest. verwendeten W. werden mit 1 Tropfen 1%ig. gesättigter alkoh. Lsg. von Dimethylaminoazobenzol versetzt u. mit $\frac{1}{10}$ -n. HCl titriert. Die anfangs auftretende Gelbfärbung rührt von CO_2 her und verschwindet beim starken Umschwenken, oder indem man Luft durch die Lsg. preßt. Entfärbt sich die Lsg. nicht mehr, u. tritt ein deutlicher Stich ins Violette auf, so ist der Neutralpunkt erreicht. Darauf gibt man die Kaliumpalmitatlg. hinzu, bis eine deutliche Phenolphthaleinrk. erscheint. Die erhaltenen ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl, bezw. Palmitat geben, mit 2,8 multipliziert, die vorübergehende Härte, bezw. Gesamthärte des Wassers in deutschen Härtegraden.

Kaliumpalmitat läßt sich auch für die *Best. der Sulfate* in W. verwenden.

Zum Phenolphthalein neutral gemachten, CO_2 -freien W. setzt man $\frac{1}{10}$ -n. Bariumchlorid im Überschuß, kocht auf und titriert. Die verbrauchte Menge Palmitat entspricht der Gesamthärte + dem Bariumüberschuß. Genauere Resultate erhält man, wenn man Kalk und Magnesia aus der neutralen Lsg. vorher durch ein Gemisch von etwa $\frac{1}{10}$ -n. Natriumcarbonat und -hydrat entfernt hat. Die Einstellung des Titers der $\frac{1}{10}$ -n. Kaliumpalmitatlsg. erfolgt, indem man etwa 10–20 ccm gesättigtes Kalkwasser in etwa 100 ccm neutrales, CO_2 -freies W. gießt und zuerst in Ggw. von Phenolphthalein die Hydratalkalinität bestimmt. Es müssen bei der nun folgenden Best. der Härte der Chlorcalciumlsg. genau so viel ccm Kaliumpalmitat aufgehen, wie bei der Neutralisation 0,1 ccm HCl verbraucht worden sind. Man kann dabei nach beendeter Alkalitätsbest. sofort ohne genauere Einstellung des Neutralpunktes mit Palmitat titrieren. (Chem.-Ztg. 37. 56–58. 14/1. Riga.) JUNG.

A. Thiel, *Die Anwendung neuerer Ergebnisse der Indicatorenforschung zu quantitativen Studien*. Es ist der Vers. gemacht worden, durch Verschmelzung der HANTZSCHSchen Auffassung der Farbänderungen als Folgen chemischer Änderungen der Indicatoren mit der OSTWALDSchen Indicatorentheorie, in der das Massenwirkungsgesetz und die Ionentheorie zur Anwendung kommen, zu einer neuen Theorie des Indikatorenumschlags zu gelangen. (Vgl. auch A. THIEL, der Stand der Indicatorenfrage. Sammlung chem. und chem.-techn. Vorträge 16. Heft 8/10. ENKE, Stuttgart 1911.) Die neue Theorie wird hier kurz dargestellt.

Auf Grund der Ergebnisse von Messungen der Indicatorenempfindlichkeit, wie sie in der Literatur vorliegen, wird versucht, durch Berechnungen einen anschaulichen Begriff davon zu gewinnen, wie sich die bekanntesten Indicatoren der maßanalytischen Praxis, *Methylorange* und *Phenolphthalein* für die prinzipiell verschiedenen möglichen Fälle einfachster maßanalytischer Aufgaben eignen. Als Titriermittel wird stets eine starke Base, wie Natronlauge, und eine starke Säure, wie Salzsäure, gewählt, der Titration unterworfen werden starke, mäßig schwache und ganz schwache SS. HCl, Essigsäure u. Phenol und ebensolche Basen, NaOH, $\text{NH}_4\text{-OH}$ und p-Chloranilin. Die Titration wird in so großer Verd. vorgenommen gedacht, daß sowohl HCl und NaOH, als auch die bei dem Prozesse entstehenden Neutralsalze als praktisch vollkommen gespalten angesehen werden dürfen, u. daß bei den Rechnungen von der bei der Titration erfolgenden Volumänderung abgesehen werden kann. Besonders anschaulich werden die Verhältnisse aus den sog. „Titrationenkurven“, welche die jeweiligen H^+ -Konzentrationen der titrierten SS. u. Basen als Funktion der zugesetzten Menge Titrierflüssigkeit darstellen. Auch der Einfluß von Verdünnung und Temp. auf die Titrationenkurve wird diskutiert. Als Beispiel einer zweibasischen S. wird die *Kohlensäure* in Lsgg. mit und ohne Ba^{++} -Ionen behandelt. Auf die Einzelheiten der Betrachtung kann hier nicht eingegangen werden.

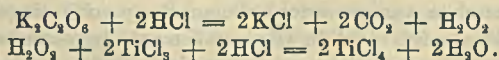
Schließlich wird noch eine Reihe von Fragen der Titration erörtert, deren Beantwortung teils jetzt möglich ist, teils bei weiterem systematischen Ausbau der quantitativen Indicatorenforschung in Aussicht steht. (Sitzungsbericht der Gesellschaft zur Beförderung der gesamten Naturwissenschaften zu Marburg 6. 13/11. 1912. 54 S. Sep. vom Vf.) LEIMBACH.

W. Lenz, *Mikrochemische Reagenzien*. Es wird die Darst. und Aufbewahrung der zur mikrochemischen Analyse erforderlichen Reagenzien eingehend beschrieben. Wss. Fl. und fl. SS. dürfen nicht in Glasgefäßen, sondern müssen in Gefäßen aus geschmolzenem Quarz dargestellt und aufbewahrt werden. Als Vorratsgefäß für Wasser dient eine Flasche aus reinem Silber mit möglichst gut schließendem Silberstöpsel. Zur Darst. von reinem W. wird dest. W. mit Kaliumbisulfat und Kalium-

permanganat über Nacht stehen gelassen, dann ein Quarkkühler angefügt u. destilliert. In bezug auf die Einzelheiten bei der Herst. der einzelnen Reagenzien, *Ammoniak*, *Essigsäure*, *Salpetersäure*, *Salzsäure*, *Schwefelsäure*, *Weingeist* u. *Platinchlorid*, die sämtlich durch Rektifikation der käuflichen reinsten Reagenzien unter besonderen Vorsichtsmaßregeln erhalten werden, muß auf das Original verwiesen werden. Weiter wird die Darst. vom *Ammoniumuranylacetat* u. *Ammoniumrhodankobalt* beschrieben. Zinck und Zinn kann so, wie es von KAHLEBAUM „für gerichtliche Zwecke“ geliefert wird, verwendet werden. (Ztschr. f. anal. Ch. 52. 90—99. 30/11. [Juni.] 1912. Pharmazeut. Inst. der Univ. Berlin) JUNG.

L. Moser und F. Seeling, *Die Bestimmung des wirksamen Sauerstoffes in Per-salzen und Waschmitteln mit Titantrichlorid*. Die Best. des Wasserstoffperoxyds mit *Titantrichlorid* (vgl. KNECHT und HIBBERT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 3318; C. 1905. II. 1512) veranlaßte die Vff., das Verf. auf *Perborate* und auf *Wasch-u. Bleichmittel* des Handels auszudehnen. Schon beim Lösen von *Natriumperborat* bildet sich unter Einw. des Wassers H_2O_2 , das bei Zusatz der Maßflüssigkeit im Entstehungszustand mit 2 Mol. Titantrichlorid reagiert. Intermediär bildet sich Pertitansäure, welche die Gelbfärbung der Lsg. bedingt. Durch weiteren Zusatz von Titantrichlorid wird die Pertitansäure reduziert, und die Gelbfärbung verschwindet, wodurch der Endpunkt der Titration zu erkennen ist. Die eingewogene Menge des Salzes wird in k. W. gelöst, mit 25 ccm verd. H_2SO_4 (1 : 4) versetzt u. unter Einleiten von CO_2 bis zum Verschwinden der Gelbfärbung titriert. Aus einer Reihe von Kontrollbest. nach anderen Methoden ergab sich, daß das Reduktionsverf. mit Titantrichlorid gute Resultate liefert. Bei der Unters. von *Waschmitteln* wurde das Waschmittel in k. W. gelöst, mit 20—40 ccm verd. H_2SO_4 versetzt u. unter Einleiten von CO_2 und kräftigem Umschwenken titriert. Es wurden die käuflichen Waschmittel „Neubozon“, „Persil“ und „Washall“ und ein selbst hergestelltes Gemisch einer gewöhnlichen stark verunreinigten Seife mit Natriumperborat untersucht. Bei der O-Best. des letzteren trat zwar die durch das Entstehen von H_2O_2 bedingte Gelbfärbung auf, verschwand aber bei weiterem Zusatz von Titantrichlorid nicht. Es dürfte sich um eine Stabilisierung der in der Rk. entstehenden Pertitansäure gehandelt haben. Unter der Annahme, daß die durch den Zus. verd. H_2SO_4 frei gewordenen Fettsäuren und Oxyfettsäuren die Ursache hierzu waren, wurde versucht, dieselben durch Lösen in einem geeigneten Mittel festzuhalten und dadurch für die Titration unschädlich zu machen. Dieser Zweck wurde mit Tetrachlorkohlenstoff erreicht.

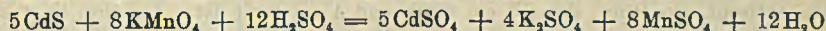
Aus den Verss. und den gleichzeitig angestellten Kontrollbestimmungen mit der Permanganat- u. der gasvolumetrischen Methode ergibt sich, daß beim Analysieren reiner Präparate alle drei Methoden gute Resultate liefern. Die Permanganatmethode ist allerdings nicht durchweg anwendbar, da man bei Ggw. organischer Substanzen zu hohe Werte erhält, während die Titration mit Titantrichlorid in keinem Fall versagt. Obleich die gasvolumetrischen Best. mit der Titantrichloridmethode gut übereinstimmende Resultate geben, ist ihre Anwendung bei Präparaten mit geringem O- und großem CO_2 -Gehalt nicht empfehlenswert. Dies ist bei Waschmitteln meistens der Fall. Die Best. des wirksamen O-Gehaltes wurde ferner bei *Percarbonaten* durchgeführt. Kaliumpercarbonat reagiert mit Titantrichlorid u. HCl nach den Gleichungen:



Es entsprechen somit einem Mol. $K_2C_2O_8$ zwei Mol. $TiCl_3$. Bei dem Vers., den O-Gehalt durch Titrieren der Lsg. des Percarbonats in W. direkt zu bestimmen,

wurden zu niedrige Werte erhalten. Es wurde deshalb wie folgt verfahren: die Einwage wurde in eiskaltem W. gelöst und hierauf mit einer Pipette in einen Titrierkolben, in welchen CO_2 eingeleitet wurde, und in dem sich Titantrichlorid im Überschuß befand, unter Umschwenken einfließen gelassen. Der Überschuß an Titanlsg. wurde mit Ferrisalzlsg. im CO_2 -Strom zurückeritriert. Auf diese Weise wurden mit dem Permanganatverf. gut übereinstimmende Resultate erhalten. (Ztschr. f. anal. Chem. 52. 73—86. 30/11. 1912.)
JUNG.

A. Vita und C. Massenez, *Eine neue Schwefelbestimmung in Roheisen und Stahl*. 4—8 g Roheisen, bezw. 8 g Stahl werden in HCl gelöst, der gebildete H_2S wird durch Cadmiumsulfat in ammoniakalischer Lsg. zur Fällung gebracht u. der Sulfidschwefel in schwach schwefelsaurer Lsg. durch direkte Titration mit Permanganat bestimmt. Dabei wird der Destillationsaufsatz verwendet, der so eingerichtet ist, daß die abdestillierende HCl durch W. streicht. Als Vorlage dient ein Becherglas von 17 cm Höhe und 6 cm Bodendurchmesser. Von der ammoniakalischen Cadmiumsulfatlsg. nimmt man 75 ccm. Die Lsg. wird hergestellt durch Auflösen von 50 g Cadmiumsulfat in 1 l konz. NH_3 und 9 l W. — Sobald das Lösen vollendet und der H_2S in das Becherglas übergetrieben ist, kocht man bei Roheisen stets (bei Stahl ist dies nicht immer nötig) die Fl. mit dem ausgeschiedenen CdS eine halbe Stunde, um die KW-stoffe zu vertreiben, spült den Nd. in 600 ccm Wasser, welches mit 5—6 Tropfen KMnO_4 deutlich angerötet ist, fügt 25 ccm verd. H_2SO_4 (1 : 1) zu, neutralisiert event. die ammoniakal. Lsg. (bei Stahl) mit verd. H_2SO_4 und fügt rasch 25 ccm Überschuß zu (Fl. nicht zu stark sauer!) und titriert mit KMnO_4 tropfenweise unter gutem Durchmischen bis CdS vollständig verschwunden ist und die Fl. einige Minuten deutlich rot bleibt. In der Hauptsache geht folgende Umsetzung vor sich:



und da:



so beträgt der Schwefeltiter der Chamäleonlsg. den achten Teil des Eisentiters und kann unmittelbar aus diesem berechnet werden. (Stahl u. Eisen 32. 2089—90. 12/12. 1912. Friedenshütte u. Techn. Hochschule Breslau.)
BLOCH.

A. Vita, *Über Fehlerquellen für Phosphor- und Zinkbestimmungen bei Verwendung von bestimmten Laboratoriumsgläsern*. (Sprechsaal 45. 787—88. 26/12. 1912. — C. 1912. II. 1578.)
BLOCH.

P. Freundler, *Über die Bestimmung des Phosphors im Lecithin*. Das Verf. von BORDAS (C. r. d. l'Acad. des sciences 134. 1592; C. 1902. II. 484. 1018) wurde in der Weise vereinfacht, daß das Lecithin direkt der Oxydation durch rauchende HNO_3 unterworfen wurde. Man übergießt 2—3 g Lecithin in einem 500 ccm-Kolben mit 50 ccm rauchender HNO_3 , erhitzt allmählich auf dem Wasserbade, verdünnt die Fl. nach beendigter Rk. (2—3 Stdn.) mit 25—30 ccm W. und trägt in dieselbe, ohne sie vorher abzukühlen, 25—35 g gepulvertes KMnO_4 in Portionen von ca. 1 g ein. Nach beendigter Oxydation verd. man auf 150—200 ccm, bringt den abgeschiedenen Braunstein durch konz. NaNO_2 -Lsg. wieder in Lösung, dampft die Fl. zur Entfernung der überschüssigen S. zur Sirupdicke ein, löst den Rückstand in 60—80 ccm W., fällt die Phosphorsäure, ohne vorher zu filtrieren, durch Molybdänlösung in Ggw. von Ammoniumnitrat aus und beendet die Best. in üblicher Weise. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 11. 1041—43. 20/12. 1912.)

DÜSTERBEHN.

Ferdinand Pilz, *Bemerkungen zur Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure in Superphosphaten*. Nach der vom Verbande der landwirtschaftlichen Versuchsstationen in Österreich angenommenen Vorschrift sind zur Herst. der wss. Lsg. bei Superphosphaten zunächst nur 800 ccm W. in den Literkolben zu bringen; erst nach dem Rotieren wird aufgefüllt. Auf Grund seiner Analysen schlägt Vf. vor, die Vorschrift folgendermaßen zu ändern: 20 g Superphosphat (bei Doppelsuperphosphat 10 g) werden in einen STOHMANNschen Literkolben gebracht, mit destilliertem W. bis zur Marke aufgefüllt und im Rotierapp. bei 30—40 Umdrehungen in der Minute $\frac{1}{2}$ Stde. lang bei Zimmertemp. rotiert. Die Lsg. wird hierauf durch ein trockenes Faltenfilter in trockne Glasgefäße filtriert. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 15. 1238—44. Nov. 1912.) KEMPE.

Walther Hempel, *Über den Aufschluß der Silicate*. Auf Veranlassung des Vfs. hat Fritz Kaiser (Dissert., Techn. Hochschule zu Dresden) Verss. über die Brauchbarkeit der zum Aufschluß der *Silicate* vorgeschlagenen Methoden angestellt, indem er untersuchte, in welcher Zeit die Aufschlußmittel gewöhnlichen Sand vollständig zu lösen vermögen. Die Versuche lehren, daß die Aufschlüsse mit *Soda*, *Fluorwasserstoff-Fluorammonium* und *kohlensaurem Kalk* und *Bariumcarbonat* die besten sind, und daß von diesen der Aufschluß mit Bariumcarbonat vor allen anderen den Vorzug verdient, da man ihn in ganz kleinen Platintiegeln ausführen kann. Der Aufschluß mit *basischem Wismutnitrat* hat den Nachteil, daß sich beim Erhitzen die sehr giftigen niederen Oxydationsstufen des Stickstoffs entwickeln, die den Platintiegel leicht angreifen. Mit dem zum Aufschluß mit Bariumcarbonat verwendeten *Ofen* kann man durch ein Gasgebläse leicht die nötige Temp. von 1360° erreichen. Auf dem unteren Teil eines konischen Zylinders aus Graphittiegelmasse, den oben ein Deckel aus gleicher Masse schließt, sitzt, 1 cm vom Ende entfernt, ein Ring, der 0,5 cm stark und 4 cm breit ist. Auf ihm liegt ein zweiter Zylinder, dessen Durchmesser ungefähr 2 cm größer ist, und der 2—3 cm höher ist als der erste Zylinder. Der Raum zwischen beiden wird mit Wärmeschutzmasse ausgefüllt. Durch beide Zylinder geht dicht über dem Ring eine an beiden Seiten offene Röhre. Alle diese Teile aus Graphittiegelmasse sind fest verbunden, so daß dieser Teil des Ofens mit einer Zange leicht emporgehoben werden kann. Im Innern des Zylinders steht ein kleiner hohler Kegel, der auf drei Ansätzen den Platintiegel trägt, auf den dann durch die Graphitröhre die Gebläseflamme gerichtet wird. Der ganze Ofen steht auf einem Eisengestell, das oben einen Porzellanring trägt, der durch einen Eisenring und eine durchbohrte Asbestplatte geschützt wird. Da beim stärksten Glühen von Silicaten keine Alkalien verloren gehen, wenn der Gehalt der Basen geringer ist als zur B. von Orthosilicaten notwendig ist, und alle Silicate, die so viel Basen enthalten, als die B. von Metasilicaten verlangt, mit verd. HCl leicht aufgeschlossen werden können, muß man sich bei den Aufschlüssen mit der Menge des Bariumcarbonats innerhalb dieser Grenzen halten. Der große Vorzug der Bariumcarbonatmethode besteht darin, daß sich der Baryt leicht von allen anderen Basen mit H_2SO_4 trennen läßt. (Ztschr. f. anal. Ch. 52. 86—90. 30/11. 1912.) JUNG.

Reinhold Rieke und **Richard Betzel**, *Die Bestimmung von Eisen und Titan in keramischen Materialien*. Nahezu alle keramischen Rohmaterialien enthalten Titandioxyd, TiO_2 , in bestimmbarer Menge, und zwar meist unter 1%, doch kann der Gehalt auch 2% übersteigen. Da bei keramisch-chemischen Analysen meist ein großer Wert auf die genaue Ermittlung des Eisengehaltes gelegt wird, so können für diese nur solche Verff. der Eisenbest. zur Verwendung kommen, bei denen der TiO_2 -Gehalt nicht störend wirkt. Will man das Eisen mit Kalium-

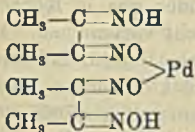
permanganat titrieren, so kommen als Reduktionsmittel für das Eisen SnCl_2 , H_2S oder SO_2 in Betracht. Eine Verwendung von Zink ist nur dann statthaft, wenn nach beendeter Reduktion das vorhandene Titan durch Behandlung mit Wismutoxyd wieder oxydiert wird, andernfalls werden zu hohe Werte für das Eisen gefunden. Als bequem und auch bei Ggw. von Titan ausführbar wird die jodometrische Best. des Eisens empfohlen.

Die *Best. des Titans*, die zweckmäßig bei jeder quantitativen *Tonanalyse* ausgeführt wird, geschieht am besten auf colorimetrischem Wege. Zu diesem Zweck wird ein leicht anzufertigender, für die Praxis geeigneter Apparat beschrieben, mit welchem sehr genaue Resultate erhalten wurden.

Die Unters. einer Reihe von Rohmaterialien und einiger Porzellane ergab, daß die Brennfarbe derselben nicht nur von der vorhandenen Eisenmenge, sondern auch vom Titangehalt abhängt, da diese beiden Bestandteile die Färbung ungünstig beeinflussen, so daß man nicht, wie es meist noch geschieht, nur den Eisengehalt, sondern die Summe des Eisen und Titangehaltes als für die Brennfarbe maßgebenden Faktor ansehen muß. Außerdem spielen als die Brennfarbe beeinflussende Faktoren auch der Grad der Verteilung dieser beiden Bestandteile, sowie die Art des Brennens eine große Rolle. (Arch. Physikal. Chem. d. Glases u. d. Keram. Massen 1. 45—48. Dezember 1912. Chem.-techn. Vers.-Anst. Kgl. Porzellanmanufaktur Charlottenburg.)
BLOCH.

M. Wunder und B. Jeanneret, *Zur Analyse von Ferrozirkon*. Antwort auf den Artikel der Herren WEISS und TRAUTMANN (Ztschr. f. anal. Ch. 51. 503; C. 1912. I. 1399). Die Vff. haben die von WEISS und TRAUTMANN gemachten Angaben nachgeprüft. Es wurden Verss. mit feinst pulverisiertem Zirkonoxyd ausgeführt, und dabei wurde mehrere Stunden erhitzt. Im Filtrat konnte auch mit Thiosulfat kein Zirkon nachgewiesen werden. Eine Löslichkeit von Zirkonoxyd in HCl bei Ggw. von Eisenoxyd konnte ebenfalls nicht konstatiert werden. Die Kieselsäure ist in der Analyse von Ferrozirkon nach Angaben der Vff. schon längst bestimmt u. mit Flußsäure verjagt, wenn der Schmelzprozeß mit Natriumcarbonat vorgenommen wird. (Ztschr. f. anal. Ch. 52. 99—101. 30/11. [1/5.] 1912. Genf.)
JUNG.

M. Wunder und V. Thüringer, *Eine neue Methode zur Bestimmung von Palladium, sowie zur Trennung desselben von Kupfer und Eisen*. (Vgl. Ann. Chim. analyt. appl. 17. 201; C. 1912. II. 550.) Im Gegensatz zur Nickeldimethylglyoximverb. ist die mit Palladium erhaltene Dimethylglyoximverb. in Ammoniak ll., in verd. SS. hingegen fast unl. Zur Ermittlung der Konstitutionsformel der Pd-Verb. wurde eine größere Menge mit alkoh. Dimethylglyoximlsg. hergestellt, gewaschen, getrocknet, gewogen und geglüht. Danach entspricht die Verb. der nebenstehenden Formel. Zahlreiche Verss. zeigten, daß sich dieser Nd. zur quantitativen Pd-Best. eignet. Die sauer reagierende Palladiumlsg. wird mit W. auf 150 ccm verd., dazu wird eine 1%ig. Dimethylglyoximlösung hinzugefügt (auf 1 Tl. Palladium 3 Tle. Reagens). Dann wird $\frac{1}{2}$ Sde. auf dem Wasserbade erhitzt, bis sich der gelbe Nd. abgeschieden



hat, es wird warm filtriert, gewaschen, getrocknet und geglüht. Zur *Trennung des Palladiums von Kupfer und Eisen* wird die Lsg., welche die drei Metalle enthält, mit salzsaurer Dimethylglyoximlsg. versetzt. Wenn Fe als Ferriverb. vorliegt, benötigt man einen größeren Überschuss an Reagens, da ein Teil davon das Eisen reduziert. Die Abscheidung des Palladiums wird durch vorsichtiges Kochen unterstützt. Im erkalteten Filtrat wird Cu nach der Rhodanürmethode bestimmt u. Fe

im Filtra vom Kupfer mit Schwefelammonium gefällt und als Ferrioxyd bestimmt. (Ztschr. f. anal. Ch. 52. 101—4. 30/11. [4/5.] 1912. Lab. f. analyt. Chemie. Univ. Genf.)
JUNG.

v. Czadek, O. Fallada, E. Hoppe und F. Schubert, *Untersuchung der Handelsstärke*. Die Arbeit enthält die vom Verbands der landwirtschaftlichen Versuchsstationen in Österreich angenommenen, für Unters. und Beurteilung der Handelsstärke gültigen Bestst. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 15. 1217 bis 1220. Nov. [Okt.] 1912.)
KEMPE.

H. Bierry und Z. Gruzewska, *Neue Methode zur Bestimmung des Glykogens in der Leber*. Das von den Vff. ausgearbeitete Verf. besteht darin, die Leber in 35%ig. Kalilauge l. zu machen, die Fl. darauf 30 Minuten im Autoklaven auf 120° zu erhitzen, nach dem Erkalten zu neutralisieren, nach Zusatz von HCl von neuem 30 Minuten auf 120° zu erhitzen und sodann die gebildete Glucose nach G. BERTRAND zu bestimmen, nachdem man die neutralisierte Fl. zuvor durch Mercurinitrat von den Proteinstoffen befreit hat. Das Erhitzen der alkal. Lsg. hat den Zweck, alle reduzierenden oder bei der sauren Hydrolyse reduzierend wirkenden Substanzen mit Ausnahme des Glykogens zu zerstören. — Die nach diesem Verf. erhaltene Glykogenmenge ist stets höher als die bei Anwendung der PFLÜGERschen Methode resultierende. — Die Ggw. von Eiweißstoffen, insbesondere der Nucleoproteide, stört nicht, da die letzteren bei der vorgeschriebenen Arbeitsweise zum Teil zerstört werden, so daß die 25 g Leber entsprechende Menge an l-Xylose weniger als 0,006 g beträgt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 1559—61. [23/12.* 1912.]
DÜSTERBEHN.

G. Denigès, *Die Konservierung der zur Analyse bestimmten Milchproben*. Im Anschluß an die Mitteilung von X. ROCQUES (Ann. des Falsifications 5. 338; C. 1912. II. 1240) empfiehlt Vf. das im Jahre 1900 von DUBOIS vorgeschlagene Verf. (Bull. de la Soc. de Pharmacie de Bordeaux; C. 1901. I. 1345), welches darin besteht, der Milch pro 100 ccm 1 ccm einer Lsg. von 50 g Phenol in 10 ccm 95%ig. A. zuzusetzen. (Ann. des Falsifications 5. 559—61. Dezember 1912. Bordeaux. Fak. d. Med.)
DÜSTERBEHN.

F. Obermayer, H. Popper und E. Zak, *Über den Harnsäurenachweis im Blute*. (Vgl. auch S. 331.) Zum Nachweis der Harnsäure verwenden Vff. eine bestimmte Phosphorwolframsäure (von SCHUCHARDT bezogen), welche die Eigenschaft hat, mit Harnsäure bei alk. Rk. eine blaue Färbung zu geben (vgl. auch FOLIN und DENIS, Journ. of Biol. Chem. 12. 239; C. 1912. II. 1239). Man kann damit noch 0,01 mg Harnsäure in 5 ccm wss. Lsg. erkennen. Alle übrigen Purinkörper mit Ausnahme des Alloxanthins, das praktisch nicht in Betracht kommt, reagieren mit der spezifischen Phosphorwolframsäure entweder gar nicht oder nur in Konzentrationen, wie sie in Gewebssäuren des Tierkörpers nicht vorkommen. Da nur bestimmte Phosphorwolframsäuren die blaue Harnsäurerkk. liefern, läßt sich zum Entfernen der nach der Koagulation des Eiweißes zurückbleibenden Reste nebst diesem nahestehenden Substanzen eine andere Phosphorwolframsäure verwenden, die mit Harnsäure nicht reagiert. (MERCKsche kristallisierte Phosphorwolframsäure.)

Nach dem Verf. der Vff. werden 10 ccm Oxalatblut oder Serum mit der doppelten Menge W. verd. und nach dem Erhitzen in ein Reagensglas gebracht, das 2 Tropfen 20%ig. Essigsäure enthält. Das nur geringe Eiweißmengen enthaltende Filtrat und Waschwasser wird bei salzsaurer Rk. mit 1 ccm 10%ig. MERCKscher Phosphorwolframsäure gefällt. In der durch Zentrifugieren oder Fil-

trieren erhaltenen Fl. wird nun durch Zusatz bestimmter Mengen spezifischer Phosphorwolframsäure bei Ggw. von Soda die blaue Rk. erzeugt.

Im Blute n. Menschen ist nach 3-tägiger purinfreier Kost Harnsäure nachweisbar; der Harnsäuregehalt weist unter krankhaften Bedingungen große Schwankungen auf. Das Serum verschiedener Tierspezies enthält verschieden große Mengen Harnsäure, z. B. ist das Pferdeserum so arm daran, daß die Harnsäure quantitativ nicht mehr bestimmbar ist. Das Serum des Rindes enthält deutliche Mengen, wie sie etwa dem des Menschen entsprechen, während im Vogelserum viel Harnsäure vorhanden ist. (Wien. klin. Wehschr. 25. 1967—68. 12/12. [29/6.] 1912. Wien. IV. med. Abt. im pathol.-chem. Inst. d. Rudolfstiftung.) PROSKAUER.

Hans Kreis und **Emil Roth**, *Versuche über die fraktionierte Fällung von Fettsäuregemischen*. Die Vff. werden demnächst ein Verf. zum *Nachweis des Erdnußöls* beschreiben, das darauf beruht, daß die *Arachinsäure* durch einmalige *fraktionierte Fällung* mittels Bleiacetats aus Fettsäuregemischen abgeschieden werden kann. Weitere Beobachtungen bei verschiedenen Fetten und Ölen haben gezeigt, daß die fraktionierte Fällung voraussichtlich zu einem Verf. zum *Nachweis von Rüböl* und vielleicht auch von *Cocosnußfett* in Gemischen mit anderen Fetten und Ölen ausgearbeitet werden kann. Das Verf. besteht darin, daß eine abgewogene Menge Fettsäuregemisch in alkoh. Lsg. mit etwa $\frac{1}{10}$ der theoretischen Menge von Bleiacetat versetzt wird, und hernach aus den ausgefallenen Bleisalzen die Fettsäuren durch Kochen mit Salzsäure abgeschieden werden. Von diesen können dann der F., die Refraktionszahl, die Jodzahl und das Mol.-Gew. bestimmt werden. (Chem.-Ztg. 37. 58. 14/1. Lab. des Kanton-Chemikers, Basel-Stadt.)

JUNG.

W. Hoepfner und **H. Burmeister**, *Untersuchungsverfahren von chinesischem Holzöl*. Verschiedene übliche Untersuchungsmethoden für *chinesisches Holzöl* wurden nachgeprüft. Während spez. Gew., Verseifungszahl und Glastafeltrockenverf. nur in zweiter Linie zur Begutachtung herangezogen werden können, läßt die Jodzahl in Verb. mit dem Brechungskoeffizienten und dem BACONSchen Erhitzungsverf. einen einwandfreien Schluß auf die Reinheit des vorliegenden Öles zu. Die Jodzahl wurde mit Hilfe der HÜBLSchen Lsg. bei Handelsölen im Mittel zu 164,6, der Brechungskoeffizient im ABBESchen App. bei 20° zu 1,5175 bestimmt. Das BACONSche Verf. wurde dahin erweitert, daß bis auf 310° bei einer Erhitzungsdauer von 12 Min. erwärmt wurde. (Chem.-Ztg. 37. 18—19. 4/1. u. 39. 9/1.; Seifensieder-Ztg. 40. 99—100. Handelslab. von Dr. W. HOEPFNER, Hamburg.) JUNG.

Philippe Malvezin, *Die Bestimmung der Gesamtheinsäure in der Önologie*. Die folgende, rasch ausführbare Methode gründet sich auf die Tatsache, daß der Löslichkeitskoeffizient eines bestimmten Körpers in einem gegebenen Lösungsmittel um so geringer ist, je niedriger die Temp. des Lösungsmittels ist. — Man erhitzt 22 cem Wein am absteigenden Kühler derart über einem Drahtnetz, daß die Flamme des Brenners 3 cm unter ersterem endigt, destilliert 20 cem ab, läßt erkalten, gibt 1 cem einer 10%ig. KBr-Lsg. und ca. 40 cem eines Gemisches aus gleichen Vol. Ä. und A. hinzu und stellt den Kolben 15—20 Minuten lang in ein Kältegemisch aus gleichen Teilen W. und Ammoniumnitrat. Unter diesen Bedingungen scheidet sich die gesamte Weinsäure teils als saures Kaliumtartrat, teils in Form von Weinsäurekrystallen ab. Man sammelt den Nd. auf einem glatten Filter, wäscht zwei- bis dreimal mit dem Ä.-A.-Gemisch aus, bringt das Filter in den Kolben zurück, setzt 40 cem w. W. und 5—10 Tropfen Phenolphthaleinslg. hinzu und titriert mit $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge. Die Gesamtheinsäure in g pro l ergibt sich aus $n \times 0,443$. Die Best. ist in einer Stunde beendigt. — In

dem obigen Destillat können die flüchtige S. und der A. bestimmt werden. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 11. 1043—45. 20/12.; Bull. de l'Assoc. des Chim. de Suic. et Dist. 30. 342—43. Dez. 1912; Ann. Chim. analyt. appl. 18. 19—21. 5/1. 1913.)

DÜSTERBEHN.

Albert Bruno und P. Turquand d'Anzay, *Über die Analyse der Weine durch Leitfähigkeitsmessungen*. In mehreren Abhandlungen haben P. DUTOIT u. M. DUBOUX (Schweiz. Wehschr. f. Chem. u. Pharm. 48. 133—41; C. 1910. I. 1556) versucht, Weine durch Leitfähigkeitstitrationsen zu analysieren, indem die elektrische Leitfähigkeit der Weine nach Zusatz bestimmter wachsender Mengen einer 0,25-n. Barytlauge gemessen wurde. Die so erhaltene Leitfähigkeitstitrationskurve zeigt verschiedene Knickpunkte, unter denen das Minimum auffällt, das der vollständigen Fällung der im Weine vorhandenen H_2SO_4 und Sulfate durch Baryte entspricht.

Die Anwendung dieser Methode auf zahlreiche französische Weine zeigte nun aber, daß dieses Leitfähigkeitsminimum bei 75% der untersuchten Weine nicht mit der vollständigen Sulfatfällung zusammenfällt. Um die Ursache dieser Erscheinung aufzufinden, werden systematisch die Leitfähigkeiten der Lsgg. von Kaliumsulfat, saurem weinsäurem Kalium, Weinsäure und Äpfelsäure sowohl rein als auch in Gemischen nach der Titration mit Barytlauge festgestellt.

Beim Weinstein besteht die Leitfähigkeitstitrationskurve aus zwei Geraden, von denen die erste der B. des weinsäurem Barium-Kaliums, die zweite dem überschüssigen freien Bariumhydroxyd entspricht. Der Knickpunkt entspricht also genau dem Gehalte an Weinstein.

Die freie Wein-, Äpfel-, Bernsteinsäure usw. zeigen in ihren Kurven Minima und dann einen Knickpunkt. Die Schwefelsäure zeigt genau bei ihrer vollständigen Ausfällung einen scharfen Leitfähigkeitsknick, der einem Minimum der Leitfähigkeit entspricht. Dieser Knick wird durch Anwesenheit von Weinstein nicht verschoben, wohl aber durch organische SS., wie Weinsäure, Äpfelsäure usw., und zwar tritt dieses Leitfähigkeitsminimum später als die vollständige Fällung des Sulfats ein. Beim Kaliumsulfat liegen die Verhältnisse ganz analog. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 24—34. 5/1. 1913. [22/11. 1912].) MEYER.

Adolf Jolles, *Über den Nachweis der Pentosen in dextrosehaltigen Harnen*. (Vgl. Zentralblatt f. inn. Med. 1912. Nr. 28. 1—4; C. 1912. II. 1992.) In Harnen, die nur Pentosen enthalten, kann der Nachweis der Pentosurie sowohl nach dem Verf. des Vfs., als nach dem Vorschlage von SALKOWSKI-NEUBERG geschehen. In Harnen jedoch, die außer Pentosen noch andere Zuckerarten enthalten, wird die Methode des Vfs. den Vorzug verdienen. Es hat sich gezeigt, daß der Nachweis von Pentosen an Schärfe gewinnt, wenn Hexosen vorhanden sind, offenbar, weil der Hexosennnd. das Pentosazon aus seiner feinen Verteilung in der Fl. mitreißt u. in gut filtrierbare Form überführt. Zum sicheren Nachweis sehr geringer Mengen von Pentosen in zuckerfreien Harnen, löst man 1 g reine Dextrose in 100 ccm Harn, setzt hierauf 4 g Phenylhydrazinchlorhydrat und 8 g Natriumacetat hinzu. Sind auch nur Spuren von Pentosen vorhanden, so gibt das BIALSche Reagens im Destillat eine deutliche Grünfärbung. (Ztschr. f. anal. Ch. 52. 104—8. 30/11. 1912. Chem.-mikroskop. Lab. von Dr. M. u. A. JOLLES, Wien.) JUNG.

Frédéric Reverdin, *Analyse der organischen Farbstoffe*. Bericht über Vorarbeiten der internationalen Analysenkommision zur Aufstellung einheitlicher Normen der qualitativen Analyse von Farbstoffen und Färbungen etc. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 34. 339—48. 15/10. 426—48. 15/11. 1912; Internat. Kongreß. f. angewandte Chemie. New York. 52 SS. Sep. vom Vf.) HÖHN.

Aye, *Über Chininbestimmungen in Chinarinde mittels Pikrinsäure*. Eine Nachprüfung der RICHTERSchen Methode (S. 194) ergab, daß nach derselben stets zu hohe Werte gefunden werden, welche Vf. vor allem auf die Vergrößerung des Titrierfehlers durch kleine Substanzmenge zurückführt. (Apoth.-Ztg. 28. 27. 8/1. Frankfurt a. O.) GRIMME.

Popp, *Daktyloskopie am Tatorte*. (Vortrag auf der 17. ordentlichen Hauptversammlung des Verbandes selbständiger öffentlicher Chemiker Deutschlands, e. V., am 27., 28. und 29/9. 1912 in Düsseldorf.) Vf. bespricht im allgemeinen die Erkennung und Hervorrufung von Fingerabdrücken und deren Verwertung zur Überführung von Verbrechern und zeigt an verschiedenen Beispielen den Wert der Daktyloskopie für genannten Zweck. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 18. 461—72. 30/12. 1912. Frankfurt a/M.) RÜHLE.

W. Autenrieth und Albert Funk, *Über einige colorimetrische Bestimmungsmethoden: die nierendiagnostische Methode von Rowntree und Geraghty, die Bestimmung des Rhodans im Speichel und die des Jods im Harn*. Die ROWNTREE-GERAGHTYSche Methode (Journ. f. Pharm. u. exper. Therap. 1910. I. 519) zur Best. der Nierenfunktion beruht auf der Einspritzung von Phenolsulfonphthalein und Nachweis des letzteren im Urin. Hierfür wenden Vff. das AUTENRIETH-KOENIGSBERGERSche Colorimeter (Münch. med. Wchschr. 57. 998; C. 1910. I. 2032) an, mit dem das durch die Nieren ausgeschiedene Phenolsulfonphthalein quantitativ ermittelt werden kann. Das letztere gibt mit NaOH eine rote Färbung. Nach den Verss. der Vff. scheidet die n. funktionierende Niere in der 1. Stde. nach der Einspritzung 45—60 und mehr %, und innerhalb der zwei ersten Stunden 70—90% des intramuskulär eingespritzten Phenolsulfonphthaleins wieder aus. Eine Niere, die nach der ersten Stunde weniger als 45% ausscheidet, ist in ihrer Funktion gestört. — Vff. erörtern eingehend die für diese Bestat. erforderliche Eichung des Vergleichskeiles und die Herst. der Eichungskurve; das gleiche gilt für die folgenden Vff.

Die *colorimetrische Best. des Rhodans im Speichel* durch Eisenchlorid wird ebenfalls mit dem erwähnten Colorimeter ausgeführt. Das rote Ferrirhodanid geht nicht völlig in Ä. über; es scheint eine Doppelverb. zwischen Ferrirhodanid und Ferrichlorid zu entstehen, die weder durch W., noch verd. HCl vollständig in ihre Komponenten zerlegt wird. Mittels des geeichten Rhodankeils kann eine Menge von 0,1—1,0 mg Kaliumrhodanid in 10 cem Lsg. colorimetrisch bestimmt werden. — 2—5 cem klar filtrierter Speichel wird mit W. auf 10 cem verd., mit 0,5 cem $\frac{1}{10}$ -n. HCl u. Fe_2Cl_6 versetzt, und mit diesem Gemische der Glastrog des Colorimeters beschiekt. Die Berechnung geschieht auf 1 l Speichel. Die gefundenen Rhodanmengen schwankten zwischen 46 und 180 mg KCNS.

Die *colorimetrische Best. des Jods im jodhaltigen Harn* gehört zu den genauesten Bestimmungsmethoden, weil sich Jod praktisch vollständig mit Chlf. ausschütteln u. eine solche Lsg., falls sie nicht allzu konz. ist, mit einer Vergleichslösung sehr genau auf gleiche Farbstärke einstellen läßt. Anorganisch gebundenes (also ionogenes) Jod gibt nach dem Ansäuern an Chlf. keinen Farbstoff ab, wohl aber läßt sich Jod direkt mittels NaNO_2 freimachen und ausschütteln. Ist das Jod nicht in ionogener Bindung vorhanden, so muß man den Harn eindampfen und das Jod aus der Asche freimachen. (Münch. med. Wchschr. 59. 2657—60. 3/12. 1912. 2736—39. 10/12. 1912. Freiburg i. Br. Chem. Abt. d. Chem. Univ.-Lab.)

PROSKAUER.

Technische Chemie.

Adolf Schram, *Die chemische Großindustrie im Jahre 1912*. Bericht über die Entw. der Geschäftslage während des Jahres 1912. (Österr. Chem.-Ztg. [2] 16. 4—7. 1/1. Prag.)
JUNG.

Erich Schneckenberg, *Skizzen elektrochemischer Technik*. Wiedergabe einiger neuerer elektrochemischer Verfahren, die für die Technik von Bedeutung sind oder werden können. (Elektrochem. Ztschr. 19. 271—73. Januar.)
MEYER.

Emil Heuser, *Zur Kaliabwasserfrage*. Der Vf. geht auf verschiedene Gutachten über den Einfluß der Kaliabwässer auf die verschiedenen Verwendungsarten der mit den Salzen verunreinigten Flußläufe ein und wendet sich besonders gegen die Ausführungen von SELLE (Ztschr. f. angew. Ch. 25. 1865; C. 1912. II. 951) unter Betonung der Schäden, die durch die Kaliabwässer für die Papierindustrie entstehen. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 30—32. 10/1. [19/10. 1912.])
JUNG.

Raoul Pictet, *Über ein neues Verfahren zur Gewinnung von chemisch reinem Sauerstoff aus der atmosphärischen Luft, seine Verwendung für Beleuchtungszwecke und ein neues Verfahren zur Gewinnung von reinem Wasserstoff und Verwendung der Nebenprodukte für typographische Tinten*. In einem Vortrag erläutert der Vf. sein aus dem Jahre 1899 stammendes Verf. zur Gewinnung von Sauerstoff aus Luft und die etwa zehn Jahre später abgeänderte Methode, bei der nur ein verhältnismäßig geringer Teil der Luft verflüssigt wird, während der andere Teil die Kolonne in Dampfform passiert. Es wird die Verwendung des auf diese Weise billig erhältlichen Sauerstoffs für Gasglühlicht und die vorteilhafte Anwendung dieser neuen Lichtquelle für photographische Zwecke besprochen. Endlich geht der Vf. auf sein Verf. zur Gewinnung von reinem Wasserstoff durch Zers. von KW-stoffen und auf den hierbei als Nebenprod. erhaltenen sehr feinen Ruß und dessen Verwendung zur Herst. von Kunstdruckfarbe ein. (Österr. Chem.-Ztg. [2] 16. 9—10. 1/1. [9/11.* 1912.])
JUNG.

Edward Hart, *Kali, Kieselsäure und Tonerde aus Feldspat*. Feldspat mit nicht viel weniger als 12% Kali läßt sich vorteilhaft in der Weise verarbeiten, daß man ihn mit dem gleichen Gewicht Kaliumsulfat und Kohle zusammenschmilzt. Die resultierende Schmelze wird sehr fein gepulvert und in geschlossenen Gefäßen mit verd. H_2SO_4 behandelt, wobei sehr reine Kieselsäure hinterbleibt, die nur gewaschen und geglüht zu werden braucht, um marktfähig zu sein. Aus der Kaliumalaun u. geringe Mengen der Sulfate anderer Metalle (Fe, Mn, Na) enthaltenden Lsg. scheidet sich beim Abkühlen der Alaun aus, während die anderen Metallsulfate in der Mutterlauge bleiben. Da Kaliumalaun nur in beschränktem Maße absetzbar ist, so muß man ihn (in wss. Lsg.) durch Erhitzen mit etwas überschüssigem Kaliumsulfid in geschlossenem Gefäß spalten; dabei fällt Tonerde, gemischt mit etwas Schwefel, aus — durch Lösen in verd. H_2SO_4 usw. kann man daraus Aluminiumsulfat gewinnen —, während Kaliumsulfat in der davon abfiltrierten Lsg. enthalten ist. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 827—28. November. [Sept.*] 1912. Easton, Pa. Lafayette College. Gayley Chem. and Metallurgical Lab.)
HELLE.

Charles Baskerville, *Gewinnung von Thoriumdioxyd*. Thoriumdioxyd wird hauptsächlich aus Monazitsand, der durchschnittlich 29% P_2O_5 , 31% Ce_2O_3 , 31% Di_2O_3 , 1,5% SiO_2 und 6,5% ThO_2 enthält, gewonnen. Bei der Gewinnung ist es

durchaus nötig, die Phosphorverbb. zu eliminieren, da diese die Verwendbarkeit des Thordioxyds für Glühlicht ungünstig beeinflussen. Nach einem darauf abzielenden Verf. der Welsbach Light Co. in Gloucester City, N. J., wird ein Gemenge von 1 Pfund Monazitsand mit 1,1 Pfund Kohle (Petroleumkoks) 0,8 Pfund Kalk und 0,15 Pfund Flußspat im elektrischen Ofen verschmolzen, und zwar am besten bei $1\frac{1}{2}$ -stdg. Dauer mit einem Strome von 35 Volt und 125 Ampère. Man erhitzt so lange, bis kein Phosphor — der kondensiert werden kann — mehr übergeht; die abgekühlte M. läßt man entweder langsam an der Luft zerfallen oder zers. sie durch Eintragen in W. Das gebildete Calciumhydroxyd wird durch Waschen entfernt, der Rückstand mit HCl behandelt und das Thorium aus der Lsg. durch Natriumthiosulfat oder nach einem anderen Verf. abgeschieden. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 821; Chem. News 106. 271. Nov., bezw. 6/12. [Sept.*] 1912. College of the City of New York.) HELLE.

Allerton S. Cushman und George W. Coggeshall, *Die Gewinnung nutzbaren Kalis aus den natürlichen Silicaten*. Vff. geben in dieser Abhandlung eine Zusammenstellung der verschiedenen Verff., die vorgeschlagen worden sind, um das in den natürlichen Silicaten — als solche kommen hauptsächlich Orthoklas und Leucit in Betracht — enthaltene Kali für Düngezwecke verwendbar zu machen. Es sind hauptsächlich sechs Verff., auf die durchweg Patente erteilt worden sind, u. die die Gewinnung eines wasserlösl. Kalidüngemittels ermöglichen sollen: 1. Anlehnung an den natürlichen Zersetzungsprozeß (langsame Einw. von Feuchtigkeit und Atmosphärrillen, mit Einschluß von CO_2); 2. nasse Verff. chemischer Art; 3. trockne Verff. chemischer Art; 4. trockne Verff., nach denen das Kali als Hydroxyd oder Carbonat gewonnen werden soll, und schließlich trockne Verff. mit Gewinnung des Kalis 5. als Chlorid und 6. als Sulfat. Von diesen Verff. erscheinen am aussichtsreichsten diejenigen, bei denen auf trockenem Wege, aber ohne tatsächliches Schmelzen des Reaktionsgemisches vorgegangen wird; Vff. beschreiben von diesen eingehend das in großem Maßstabe bereits durchgeführte Verf. von CUSHMAN (U. S. Pat. 987436), nach welchem zur Erzeugung von KCl ein Gemenge von 100 Tln. gepulvertem Feldspat und 20 Tln. Kalk mit oder ohne 10—20 Tln. Steinsalz, nachdem es vorher nach dem Verf. von COGGESHALL (U. S. Pat. 987554) durch Zugabe von konz. CaCl_2 -Lsg. zu Klumpen geformt worden ist, in einem mit Kohlenstaubfeuerung beheizten Drehofen erhitzt wird. Die trocknen, gefritteten Klumpen liefern schließlich beim Mahlen ein schwach gelblich gefärbtes Prod., das neben freiem Kalk so viel wasserlösl. Kali, in Form von KCl, enthält, wie Buchenholzasche u. das direkt als Düngemittel verwendbar ist. Arbeitet man ohne Salzzusatz, so geht die Ausbeute an lösl. KCl auf 47,5% des ursprünglich im Feldspat enthaltenen Kalis zurück; bei Zugabe von 10 Tln. Steinsalz auf je 100 Tln. Feldspat ergibt sich eine Ausbeute an Kali von 64%, von der jedoch 9% als Verlust durch Verflüchtigung in Abzug zu bringen sind; bei Verwendung von 20 Tln. Salz steigt die Ausbeute auf 69,2%, wobei keine Verflüchtigung stattfindet, bezw., bei höherem Erhitzen, auf 75%, wobei aber 7% durch Verflüchtigung verloren gehen. Die Gesteungskosten für dieses Prod. sollen nicht erheblich sein, so daß sich, bei guten Düngelerfolgen, seine Darst. wohl lohnen würde. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 821—27. Nov. [Sept.*]; Journ. Frankl. Inst. 174. 663—78. Dez. 1912. Washington D. C. Institute of Industrial Research.) HELLE.

Alvin J. Cox, *Guano der Philippinen*. Der Guano stammt von Vögeln, Fledermäusen u. Seetieren, und ist mehr oder weniger mit Resten von Tieren (Knochen, organischer Substanz) vermischt. Er wird in großen Mengen gefunden, hauptsächlich auf kleinen Inseln u. in zahlreichen Kalksteinhöhlen. Er besitzt ein körniges

Äußere und braune bis graue Farbe; er besteht in der Hauptsache aus N, P_2O_5 , K_2O und organischer Substanz; N und P_2O_5 überwiegen die anderen Bestandteile, abgesehen vom H_2O -Gehalte, bedeutend. Die Gebalte an den einzelnen Bestandteilen schwanken je nach der Lagerstätte ganz bedeutend, sie bewegen sich nach den mitgeteilten 55 Analysen, die sich auf die Jahre 1903—1912 verteilen, u. von denen nur die letzten sämtliche Bestandteile erfassen, zwischen folgenden Werten in %: W. 0—68,45; N 0,10—8,81; P_2O_5 gesamt 1,40—23,12; K_2O Spuren bis 9,10. (The Philippine Journ. of Science 7. 195—99. Juni 1912. Manila P. I. Lab. of General, Inorg. and Physic. Chemistry. Bureau of Science.) RÜHLE.

W. C. Reibling und F. D. Reyes, *Physikalische und chemische Eigenschaften des Portlandzementes*. IV. Teil. (III. vgl. The Philippine Journ. of Science 6. 207; C. 1911. II. 1278.) Vf. besprechen eingehend die Festigkeit des Portlandzementes; die Ursachen, die auf eine Erhöhung oder Erniedrigung dieser hinwirken, wie Art des Brennens und Zus.; Maßnahmen, die geeignet sind, Fabrikationsfehlern nach Möglichkeit zu begegnen (wie Lagernlassen und feinstes Mahlen von schwach gebranntem Portlandzement) und die Unters. von Portlandzement. — V. Teil. Zusammenfassung der in den Teilen I—IV gewonnenen Ergebnisse und Schlußfolgerungen daraus hinsichtlich Raumbeständigkeit, D., Feinheit der Mahlung und Festigkeit. (The Philippine Journ. of Science 7. 135—193. Juni 1912. Manila. P. I. Lab. of General, Inorganic and Physical Chemistry, Bureau of Science.) RÜHLE.

Hanriot, *Über das Härten ohne Formveränderung*. (Vgl. S. 75.) Um zu beweisen, daß man ein Metall härten kann, ohne es zu deformieren, verfuhr Vf. wie folgt. In einen Stahlblock bohrte er ein zylindrisches Loch von 50 mm Durchmesser, paßte in dasselbe möglichst genau 2 Stahlzylinder, welche als Kolben dienten, ein und legte zwischen die beiden einen 15 mm hohen, 98,7 g schweren Zylinder aus Ag von gleichem Durchmesser. Nachdem dieser Ag-Zylinder zuvor ausgeglüht worden war, ließ Vf. auf die Kolben zehnmal ein sehr kräftiges Druckwerk einwirken. Durch diesen Druck, der eine kaum nennenswerte Formveränderung (von 6,5‰) hervorgerufen hatte, wurde eine Zunahme der Härte von 23,5 auf 39,5, also von 1 auf 1,68 bewirkt. Der Silberzylinder war hierbei nicht nur an der Oberfläche, sondern ziemlich gleichmäßig in seiner ganzen M. gehärtet worden. Durch die oben geschilderte Behandlung war nicht nur die Härte, sondern auch die Zug- und Bruchfestigkeit entsprechend beeinflußt worden. — Weiter wurden kleine Metallwürfel (Ag, Cu, Al, Fe, Messing, Zn) in einer Fl. (Vaseline) einem hydraulischen Druck ausgesetzt, der jegliche Formveränderung ausschloß. Auch hier trat eine Zunahme der Härte ein.

Der Druck genügt also allein, um die Metalle ohne gleichzeitige Formveränderung zu härten. Unter einem und demselben Druck werden die einzelnen Metalle ganz verschieden (am stärksten das Ag) gehärtet. Die nähere Unters. des Messingwürfels ergab weiter, daß beim Härten eines Metalles durch Druck auch die innere Struktur desselben nicht verändert wird. Die eventuellen Veränderungen der inneren Struktur stehen in Beziehung zur äußeren Formveränderung, welche das Metall erlitten hat, aber nicht zu seiner Härtung. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 1502—4. [23/12.* 1912].) DÜSTERBEHN.

Dietrich Wiegmann, *Wieviel Bitterstoffe sind in Würze und Bier?* Vf. verfolgte den Bitterungs- und Entbitterungsprozeß vom Hopfenkessel bis zum Gärbottich. Er untersuchte die verwendeten Hopfen, die zugehörigen Treber, die Kühlschifftraube, die heißen Würzen, die Anstellwürzen und die fässigen Biere mit folgenden Resultaten: 1. Der Hauptentbitterungsprozeß vollzieht sich im Hopfen-

kessel; ein großer Teil der Bitterstoffe wird mit den Eiweißstoffen ausgeschieden; ein weiterer Teil wird wahrscheinlich zerstört oder geht in Verb. mit l. Eiweißstoffen eine nicht bitter schmeckende Verb. ein. — 2. Auf dem Kühlschiffe scheiden sich nur 1—2% Bitterstoffe ab. — 3. Im Gärbottich ist die Bitterstoffabscheidung erheblicher als auf dem Kühlschiffe. — 4. 11—12%ig, normal gehopfte Schankbiere enthalten 15—20% Bitterstoffe; die Höhe des Bitterstoffgehaltes ist nicht maßgebend für den mehr oder minder stark hervortretenden Hopfengeschmack. (Allg. Brauer- u. Hopfen-Ztg. 52. 233—35. 27/1. 1912. Nürnberg. Brautech. Lab. der Allg. Brauer- und Hopfen-Ztg. Sep.)

KEMPE.

Dietrich Wiegmann, *Die Bitterstoffe im Hopfenkessel*. Vf. untersuchte zunächst das Verhalten der Bitterstoffe gegenüber der heißen Würze und ferner die Hopfentreber und den Trub. Es zeigte sich, daß die Bitterstoffe beim Hopfenkochprozeß verhältnismäßig rasch von der kochenden Würze aufgenommen werden, und daß erst die Behandlung im Hopfenkessel, bezw. das Kochen den bitteren Geschmack der Bitterstoffe zur Geltung kommen läßt. Die bei der Analyse gefundene Bitterstoffmenge gibt keinen Aufschluß über die Höhe der Hopfengabe, sowie über die Intensität des bitteren Geschmackes. (Allg. Brauer- und Hopfen-Ztg. 52. 1143—45. 11/5. 1315—16. 1/6. 1912. Nürnberg. Brautechnisches Lab. der Allg. Brauer- und Hopfen-Ztg. Sep.)

KEMPE.

Dietrich Wiegmann, *Die Bestimmung der Bitterstoffe in Würze und Bier*. Vf. hat seine eigene Methode der Bitterstoffbest. in Würze und Bier (s. unten) mit der von NEUMANN (Wchschr. f. Brauerei 29. 97; C. 1912. I. 1739) angegebenen verglichen. Die letztere Methode gibt höhere Zahlen als die des Vfs. Der Grund liegt darin, daß nach der NEUMANNschen Versuchsanordnung auch noch andere SS. in Lsg. gehen, wodurch die Bitterstoffzahlen wesentlich erhöht werden. Diese Methode ist daher in der ursprünglichen Form nicht verwendbar, wohl aber erhält man Zahlen, die mit den nach der Methode des Vfs. gefundenen gute Übereinstimmung zeigen, wenn man sie in folgender Weise abändert: Da die Bitterstoffe, wenn sie ausgeschieden sind, wieder schwer durch Bzn. oder Bzl. in Lsg. gebracht werden, gibt Vf., bevor man nach dem Ausschütteln der Würze oder des Bieres mit Ä. letzteren abdestilliert, ca. 10 ccm destilliertes W. hinzu. Der Ä. wird abdestilliert, die letzten Spuren durch einen kräftigen Luftstrom vertrieben. Dann gibt man 100 ccm Bzn. hinzu, erhitzt ca. 1 Stde. am Rückflußkühler im Wasserbade bei 70—80° und wäscht nun das Bzn. mit W. so lange, bis das Waschwasser säurefrei ist. Die Bitterstoffe gehen nicht in das Waschwasser über.

Die eigene Methode des Verfassers gestaltet sich folgendermaßen: 500 ccm Würze, bezw. entkohlensäuerter Bier werden in einem Erlenmeyerkolben mit ca. 100 ccm Bzn. geschüttelt, dann im Wasserbad am Rückflußkühler unter öfterem Umschütteln auf ca. 70—80° erhitzt und bei dieser Temp. unter öfterem Schütteln ca. $\frac{1}{2}$ Stde. gehalten. Die Würze wird im Scheidetrichter abgezogen und nach Zusatz von 5 ccm Phosphorsäure (D. 1,12) $\frac{1}{4}$ Stde. gekocht und wieder nach Zusatz von 100 ccm Bzn. im Wasserbad wie vorher behandelt. Die Benzine werden dann mit W. drei- bis viermal gewaschen und nach Zusatz von A. nach LINTNERS Vorschrift titriert. Liegt Bier vor, dann ist die Trennung von diesem und Bzn. erschwert. Hier ist nach dem Ablassen des Bieres die Emulsion so lange mit W. zu waschen, bis letzteres säurefrei ist. Dann gibt man einige Tropfen A. hinzu und titriert nun nach dem Filtrieren und dem Zusatz von A. wie üblich. Das Bier wird dann noch ein zweites Mal nach dem Kochen mit 5 ccm Phosphorsäure mit Bzn. behandelt. Durch Bzn. werden sämtliche Bitterstoffe aus Würzen

oder Bieren extrahiert. (Allg. Brauer- und Hopfen-Ztg. 52. 663. 16/3. 1912. Nürnberg. Brautechn. Lab. der Allg. Brauer- und Hopfen-Ztg.; Sep.) KEMPE.

Dietrich Wiegmann, *Über die quantitative Bestimmung der Hopfenbitterstoffe.* Gegenüber einer Bemerkung von ADLER (Ztschr. f. ges. Brauwesen 35. 406; C. 1912. II. 1404), daß gegen die Verwendung von Bzn. zur Best. der Hopfenbitterstoffe bei der Methode des Vfs. (cf. vorst. Ref.) Bedenken zu erheben seien, betont Vf. und zeigt dies auch an einigen Vergleichsanalysen, daß die Benzinerextraktion ebenso genaue Resultate gibt wie die Extraktion mit PAe., dabei aber weniger Arbeit macht und bedeutend weniger Zeit beansprucht. (Allg. Brauer- und Hopfen-Ztg. 52. 2429. 3/10. 1912. Nürnberg. Brautechn. Lab. der Allg. Brauer- und Hopfen-Ztg.; Sep.) KEMPE.

O. Fürnrohr, *Umschau auf dem gesamten Brauereigebiete.* Zusammenfassender Bericht über die Jahre 1906—1911. (Chem.-Ztg. 36. 1481—84. 19/12. 1495—97. 24/12. 1912.) KEMPE.

Yoshio Tanaka, *Darstellung von in neutralem Medium wirksamem Lipasepulver und seine technische Anwendung.* Auf Grund seiner Unterss. (vgl. auch Journ. of the College of Engineering Tokyo 5. 25; C. 1910. II. 1637) hat Vf. folgende Methode zur Darst. eines aktiven lipolytischen Pulvers aus Ricinussamen ausgearbeitet: 100 g ausgepreßten oder extrahierten Ricinussamens werden mit 600—700 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Essigsäure (oder ca. 500 ccm $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4) 30 Minuten bei 30—35° zerrieben. Das erhaltene milchige Gemisch wird filtriert, der Rückstand mit W. ausgewaschen und bei einer 40° nicht übersteigenden Temp. getrocknet. Die Zeit, während der man das Zymogen oder den Ricinussamen mit der nötigen Menge S. behandelt, hat wenig Einfluß auf die Aktivität des in Freiheit gesetzten Enzyms. Das nach dem Verf. des Vfs. erhaltene weiße, lipolytische Pulver, Lipasepulver vom Vf. genannt, ist geruch- und geschmacklos und enthält keine l. Stoffe. Seine Zus. schwankt je nach dem benutzten Ricinussamen. Eine Probe enthielt 5,3% W., 37,2% Rohfett, 46,3% N-Substanz, 1,2% Mineralstoffe u. 10,0% nicht N-haltige organische Substanz. Das Lipasepulver spaltet in Abwesenheit von l. SS. Öle u. Fette (auch Talg) stärker als das Ausgangsmaterial. Man wendet es einfach an, indem man es mit dem Öl u. W. (von letzterem ca. die 6—10-fache Gewichtsmenge des Lipasepulvers) mischt und bei einer 40° nicht übersteigenden Temp. läßt. 3—4% des Pulvers genügen, um ca. 90% des Öles in 7—10 Stdn. zu hydrolysieren. Die mit dem Lipasepulver gewonnenen Fettsäuren und Glycerin sind äußerst rein. Die Aktivität des Lipasepulvers bleibt lange Zeit unverändert. Wegen dieser günstigen Eigenschaften ist das Lipasepulver für industrielle Zwecke besonders geeignet. (Journ. of the College of Engineering Tokyo 5. 125—36. 20/9. [15/1.] 1912. Kōgakuhakushi.) KEMPE.

Yoshio Tanaka, *Einfluß der Reaktionsprodukte auf die Wirkung der Lipase.* Von den Endprodukten der enzymatischen Fettspaltung durch Lipasepulver (vgl. vorstehendes Referat) hat nur das Glycerin einen hemmenden Einfluß auf die Lipase, nicht aber die Fettsäuren. Es wird daher die Verlangsamung der Ölhydrolyse hauptsächlich durch Glycerin hervorgerufen. Es ergibt sich daraus für die Praxis die Konsequenz, daß man, falls man eine größtmögliche Hydrolyse des Öls erzielen will, vorteilhaft ein Maximum der Wassermenge benutzt, das gerade noch die B. einer guten Emulsion nicht verhindert, oder daß man eine doppelte Behandlung mit Lipase anwendet, indem nach der ersten Hydrolyse das gebildete Glycerin entfernt und dann zum Fett noch einmal Lipase hinzugibt und

hydrolysiert. (Journ. of the College of Engineering Tokyo 5. 137—41. 20/9. [15/1.] 1912. Kōgakahakushi.)

KEMPE.

Yoshio Tanaka, *Einfluß einiger Neutralsalze, stickstoffhaltiger Substanzen und von Ricinussamenextrakt auf Lipase*. Diese Verss. des Vf. mit Lipasepulver (vgl. vorsteh. Ref.) ergaben, daß ein Zusatz von Neutralsalzen, selbst in so hoher Konzentration wie 10%, die Wrkg. die Lipase erhöht. Die gleiche günstige Wrkg. hat $MnSO_4$. Die Salze des Mg, Ca und Cu dagegen schädigen die Wrkg. der Lipase, besonders $CuSO_4$. Die günstige Wrkg. der Neutralsalze der Alkalimetalle und des Mn zeigt sich nur in der ersten Phase der Hydrolyse; wenn die Hydrolyse weiter vorgeschritten ist, so wird sie nicht mehr beeinflußt. Der Einfluß der hinzugefügten Salze auf die Lipolyse steht in keinem Verhältnis zu ihrer absol. Menge, sondern vielmehr zu ihrer Konzentration in der wss. Lsg. Die hydrolysierende Wrkg. der Lipase wird auch merklich erhöht durch Zugabe von Ricinussamenextrakt. Dieses Verhalten ist dem die Rk. beschleunigenden Einfluß der Alkalimetallsalze und der Proteose, die im Extrakt enthalten sind, zuzuschreiben; Globulin und andere koagulierbare Albumine, die auch im Ricinussamenextrakt enthalten sind, scheinen keinen Einfluß auszuüben. Spaltprodukte der Proteine, wie Leucin und Asparagin, wirken fördernd auf die Lipasewirkung. (Journ. of the College of Engineering Tokyo 5. 142—51. 20/9. [15/1.] 1912. Kōgakahakushi.)

KEMPE.

Yoshio Tanaka, *Die Wirkung der Lipase auf oxydierte und polymerisierte Öle*. Die Lipase des Ricinussamens wirkt schwächer auf oxydiertes Öl, das mittels Inso-lation oder Durchblasen von Luft dargestellt ist, als auf das Rohöl. Dieses Zurückgehen der Aktivität der Lipase gegenüber oxydiertem Öl macht sich mehr bemerkbar bei trocknendem Öl, als bei halbtrocknenden und nichttrocknenden Ölen. Es wird verursacht durch die Ggw. von Prodd., die O absorbiert haben, durch Lipase schwerer gespalten werden u. wahrscheinlich höheres Molekulargewicht haben. Die Lipolyse ranziger Öl verläuft auch langsamer, wahrscheinlich infolge der Ggw. der genannten oxydierten Prodd. und von aldehydartigen Stoffen, welch letztere die Aktivität der Lipase schädigen. Ein Öl, das bei Luftabschluß dem Sonnenlicht ausgesetzt wird, zeigt keine Hemmung seiner lipolytischen Spaltung. Öl, das im N-Strom erhitzt war, wird schwerer durch Lipase hydrolysiert als das Rohöl, was also zeigt, daß die polymerisierten Prodd. der Glyceride nur schwer durch das Enzym gespalten werden. (Journ. of the College of Engineering, Tokyo 5. 152 bis 161. 20/9. [15/1.] 1912. Kōgakahakushi.)

KEMPE.

F. W. Hinrichsen, *Über natürlichen und künstlichen Kautschuk*. Vf. entwirft ein Bild von dem gegenwärtigen Stand der Kautschukchemie unter besonderer Berücksichtigung von Arbeiten, die im Kgl. Materialprüfungsamt Groß-Lichterfelde West ausgeführt worden sind. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 22. 531—51. Dez. [7/11.] 1912.)

ALEXANDER.

Karl Dieterich, *Über künstlichen Kautschuk*. Im Anschluß an die Ausführungen von HINRICHSEN (vgl. das vorst. Ref.) teilt Vf. mit, daß sich in seiner Sammlung ein in einem Rohr eingeschm. Präparat aus dem Jahre 1839 befindet mit der Bezeichnung: künstlicher Kautschuk aus natürlichem *Isopren* mit Salzsäure. Die Angabe HOFMANNs, daß es ihm nicht gelungen sei, durch Einwirkung von Salzsäure auf Kautschuk Isopren zu erhalten, veranlaßte den Vf., die Verss. mit natürlichem Isopren zu wiederholen. Bei diesen Verss. konnte er auch keine Bildung von kautschukartigen Massen oder Kautschuk beobachten. Man kann aber sagen, daß, entsprechend der Angabe von TILDEN aus dem Jahre 1832,

natürliches Isopren durch Salzsäure allein bei nicht mehr bekannten Versuchsbedingungen in kautschukähnliche Massen übergeführt werden kann. Das im Jahre 1889 verwendete natürliche Isopren ist seit dieser Zeit in der kleinen, luftdicht verschlossenen Originalflasche am Licht stehen geblieben und hat sich dabei zu einer vollständig dicken, kautschukähnlichen M. verdichtet. Ziemlich schnell geht natürliches Isopren in ein Gemisch aus Kautschuk, Kautschukharz und kautschukähnlichen Stoffen über, wenn man es längere Zeit k. mit Salzsäure schüttelt, die ca. 1% Gerbsäure oder gerbstoffartige Stoffe gel. enthält, u. dann die Emulsion stehen läßt. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 22. 552—55. Dez. 1912.) ALEXANDER.

Gustav Bernstein, *Studien über die Vulkanisation des Kautschuks. I. Beitrag zum Studium der Kaltvulkanisation des Kautschuks.* Vf. berichtet über Verss., die den Zweck verfolgten, die Widersprüche aufzuklären, die zwischen den experimentellen Ergebnissen von C. O. WEBER einerseits und von HINRICHSSEN und dessen Mitarbeitern andererseits bestehen. Eine Lsg. von 50 g gereinigten Kautschuks in 1000 ccm Xylol wurde mit einer Lsg. von 60 g S_2Cl_2 in 200 ccm Xylol versetzt. Infolge der großen Viscosität der Lsg. läßt sich nur schwer ein inniges Gemisch herstellen. Es entsteht eine in Xylol unl. Gallerte, die nach den Angaben C. O. WEBERS im Soxhlet mit Bzn., Schwefelkohlenstoff u. Alkohol extrahiert, nach dem Trocknen im Vakuum in ein hellgelbes Pulver übergeht, dessen Gehalt an Cl zwischen 23,28 u. 28,00% u. dessen S-Gehalt zwischen 21,35 u. 34,68% schwankte. Bei Verss., bei denen die Gallerte nur mit CS_2 ausgezogen wurde, wurden Prodd. mit einem Cl-Gehalt von 17,2—18,47% und einem S-Gehalt von 15,4—21,91% erhalten. Offenbar zers. sich das Prod. bei der Behandlung mit Bzn. u. sd. A. Verwendet man Lsgg., die nur $\frac{1}{10}$ so konz. sind, so entsteht nach eintägigem Stehen ein Nd., der nach dem Reinigen durch Ausziehen mit CS_2 für Cl u. S Werte gibt, die der von HINRICHSSEN u. KINDSCHER (Ztschr. f. Chem. u. Indust. d. Kolloide 6. 202; C. 1910. I. 2091) beschriebenen Verb. $(C_{10}H_{16})_2S_2Cl_2$ entsprechen.

Ferner berichtet Vf. über Verss. zum Studium der Kaltvulkanisation durch Viscositätsmessungen. Zu den Viscositätsmessungen wurden Lsgg. von gereinigtem Kautschuk in Xylol von 0,01—0,50% Kautschukgehalt u. 1—3%ige S_2Cl_2 -Lsgg. in Xylol benutzt. Die Viscosität der Kautschuklsgg. in Sekunden bei 18°, bestimmt mit einem OSTWALDSchen Viscosimeter, betrug 59 bei 0,00% u. stieg bis 520 bei 0,50%. Die Viscosität der S_2Cl_2 -Lsgg. erwies sich (bis 3%) konstant gleich der des reinen Xylols (59). Aus den in verschiedenen Tabellen und Kurven niedergelegten Ergebnissen der Viscositätsmessungen ist zu entnehmen, daß die Viscosität der Kautschuklsgg. mit dem Zusatz steigender Mengen S_2Cl_2 abnimmt. Diese Verringerung tritt plötzlich ein bei Spuren von S_2Cl_2 u. wird langsamer bei wachsenden Mengen S_2Cl_2 . Bei Konz. von S_2Cl_2 nahe bei 0,1—0,3% bleibt die Viscosität konstant und nimmt dann bei größeren Mengen S_2Cl_2 stufenweise ab.

Das Prod. der Einw. von S_2Cl_2 auf Kautschuk beginnt sich niederzuschlagen, wenn die Viscosität auf ca. 115 heruntergeht. Man kann den Nd. absondern bei einer S_2Cl_2 -Konz. von 3% nach 1-tägiger Einw., von 1% nach 2-tägiger, von 0,5% nach 3-tägiger und von 0,3% nach 7-tägiger Einw. Die durch Dekantieren mit Xylol, dann mit CS_2 durch 6-stdg. Extrahieren mit wiederholt erneuerten Mengen CS_2 bei 30—40° gereinigten Ndd. ergaben bei der Analyse bis auf wenig konstante Werte für Cl und S, die den theoretischen Werten für $(C_{10}H_{16})_2S_2Cl_2$ nahe liegen. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloide 11. 185—91. Okt. 1912. Clermont-Ferrand.) ALEXANDER.

F. W. Hinrichsen und E. Kindscher, *Zur Theorie der Vulkanisation des Kautschuks.* Die Abhandlungen von SPENCE u. YOUNG (Ztschr. f. Chem. u. Industr.

der Kolloide 11. 28; C. 1912. II. 1078) und von Wo. OSTWALD (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 11. 34; C. 1912. II. 1079) veranlassen die Vf., von neuem hinzuweisen, daß sie die Auffassung teilen, daß bei der Vulkanisation die B. einer bestimmten chemischen Verb. in Betracht zu ziehen sei. Dafür sprechen die Erfahrungen der Vf. beim Studium der Kaltvulkanisation, wobei das Bestehen einer Verb. $(C_{10}H_{16})_2S_2Cl_2$ wahrscheinlich gemacht wurde. Diese Befunde haben durch die Unterss. von BERNSTEIN (vgl. das vorst. Ref.) eine Bestätigung gefunden. Daß auch bei der Heißvulkanisation mit der B. einer bestimmten Verb. gerechnet werden muß, ergibt sich u. a. auch aus Verss., über die Vf. vorläufig folgendes mitteilen. In einem mit Rührvorrichtung versehenen Thermostaten für höhere Temp. wurden Lsgg. von je 2 g Kautschuk in je 100 cem Cumol mit 1, 2, 3 bis 8 g Schwefel auf 170° unter ständigem Rühren durch einen CO_2 -Strom erhitzt. Nach bestimmten Zeiten wurden Proben entnommen u. analysiert. In allen Fällen wurde unabhängig von der Schwefelkonz. (schwankend zwischen $33\frac{1}{3}$ und 80%) als Endprod. ein und derselbe braunschwarze Körper mit einem S-Gehalt von nie über 32% gebundenen S erhalten, der also der alten WEBERSchen Verb. $C_{10}H_{16}S_2$ entsprechen würde. Die Geschwindigkeit, mit welcher die Verb. sich bildete, war umso größer, je größer die Anfangskonz. des S war. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 11. 191—93. Okt. 1912. Kgl. Materialprüfungsamt Groß-Lichterfelde West.)

ALEXANDER.

Franz Erban, *Die Anwendung organischer Präparate als Lösungsmittel und vorübergehend wirksame Hilfsstoffe in der Textilchemie*. Gedrängte, nach den chemischen Gruppen geordnete Zusammenstellung. (Ztschr. f. angew. Ch. 25. 2343—48. 15/11. [9/7.] 1912. Wien.)

HÖHN.

Francis J.-G. Beltzer, *Die ökonomische Entwicklung in der Industrie der plastischen Massen und künstlichen Seiden*. (Vgl. Moniteur scient. [4] 24. 145; C. 1910. II. 509.) Zusammenfassender Bericht mit Ausbeuteberechnungen etc., ferner Mikrophotogrammen von Ausgangsmaterialien und Cellulosepräparaten für sich u. unter der Einw. von Lösungsmitteln. Besonders eingehend wird die Technik der Viscose behandelt. (Moniteur scient. [5] 2. II. 565—78. September 1912; [5] 3. I. 5—27. Januar 1913.)

HÖHN.

Léo Vignon, *Fraktionierte Destillation der Steinkohle*. Vf. hat verschiedene Sorten von Steinkohle in eisernen Röhren zwischen 400 und 1200° der fraktionierten Dest. unterworfen und die bei diesen Temp. entwickelten permanenten Gase untersucht. Die Resultate waren im allgemeinen folgende. Die ungesättigten KW-stoffe (C_2H_2 , C_2H_4 , C_6H_6 etc.) gehen in der Hauptsache vor 600° über und verschwinden bei höherer Temp. Die Methan-KW-stoffe entwickeln sich sehr reichlich (60—84%) bis zu 800°; ihre Menge vermindert sich rasch mit der Temp. H entwickelt sich bis 600° nur wenig (2—25%), herrscht dann zwischen 800 und 1000° sehr vor, um zwischen 1000 und 1200° bisweilen wieder abzunehmen. Bis 850° schwankt der CO-Gehalt je nach der Kohlensorte zwischen 3 und 11% (Mittel: 6,5%); oberhalb 1000° kann die CO-Menge 30% übersteigen. — Das sich entwickelnde Gasvolumen nimmt mit steigender Temp. zu; das bei 1000° entstehende Gas hat jedoch nur geringen Heizwert und enthält im allgemeinen viel CO. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 1514—17. [23/12.* 1912.]

DÜSTERBEHN.

J. Taffanel und H. Dautriche, *Über die Detonation des Dynamits Nr. 1*. An der Hand von früher entwickelten Formeln über die *Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Explosion* wird die Detonation des Dynamits Nr. 1 untersucht, das aus 75%

Nitroglycerin u. 25% Kieselgur besteht. Die Ergebnisse sind in Kurven wiedergegeben. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 1595—96. [30/12. 1912.*]) MEYER.

André Brochet, *Beziehung zwischen der Leitfähigkeit der Säuren und ihrer Absorption durch die Haut*. Durch die Einw. von SS. auf Häute beginnen diese zu schwellen. Es ist bisher fraglich gewesen, ob sich hierbei eine leicht zersetzliche Verb. bildet oder nicht. Durch Zusatz eines Salzes, besonders des Kochsalzes, wird die *Schwellung der Häute* verhindert, so daß sich die absorbierte Säuremenge leicht bestimmen läßt. Um eine Beziehung zwischen der Absorption der SS. und ihrer Leitfähigkeit aufzufinden, wurden 100 g Hautpulver von MEHNER und STRANSKY (chromiert, Nr. 150) 4 Stdn. lang mit 200 ccm einer Lsg. gerührt, die im Liter 100 g NaCl u. 0,1 Grammäquivalent der betreffenden S. enthielt. Der Säuregehalt der Lsg. wurde am Beginn des Vers. und am Schlusse desselben nach dem Absaugen des Hautpulvers titrimetrisch bestimmt. Die Leitfähigkeit wurde in kochsalzfreien Lsgg. gemessen. Es ergab sich, daß die *Absorption der Säuren* durch Haut eine allgemeine Erscheinung ist u. *auf B. einer chemischen Verb. beruht*. Denn die absorbierte Säuremenge ist dem chem. Äquivalent der S. proportional. Bei den schwach dissoziierten SS. ist die absorbierte Menge ein klein wenig geringer als bei den starken SS. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 1614—17. [30/12. 1912.*]) MEYER.

Patente.

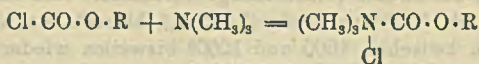
Kl. 12i. Nr. 256148 vom 9/1. 1910. [1/2. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 241702; C. 1912. I. 172.)

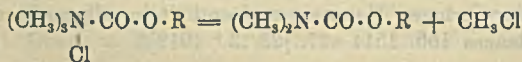
Albert Pietzsch und Gustav Adolph, München, *Verfahren zur Gewinnung von Wasserstoffsperoxyd*. Es wurde gefunden, daß man direkt ein Gemisch von Schwefelsäure und Persulfat der Dest. unterwerfen kann, wobei der aktive Sauerstoff des Persulfats mit fast theoretischen Ausbeuten als *Wasserstoffsperoxyd* überdestilliert und das angewandte Salz als Bisulfat zurückbleibt. Als besonders geeignet für die Umsetzung erweist sich das wl. Kaliumpersulfat. Nach einem in der Patentschrift angegebenen Beispiel gewinnt man das Wasserstoffsperoxyd in Form einer 20%ig. Lsg.

Kl. 12o. Nr. 255942 vom 15/12. 1911. [30/1. 1913].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Dialkylaminoameisensäureestern*. Es wurde gefunden, daß die aus Halogenameisensäureestern und Trialkylaminen, z. B. im Sinne der Gleichung:



erhältlichen Ammoniumhalogenide sich beim Erhitzen in Halogenalkyle und Dialkylaminoameisensäureester, z. B. entsprechend der Gleichung:



(R ist Alkyl, Aryl oder Aralkyl) spalten. Die Dialkylaminoameisensäureester sollen zur Darst. technisch wichtiger Prodd. dienen. — Das farblose krystallinische Ammoniumchlorid, $(\text{CH}_3)_3\text{NCl}\cdot\text{CO}\cdot\text{OC}_6\text{H}_5$, aus Trimethylamin und *Chlorameisensäure*-

phenylester, zerfällt beim Kochen mit Bzl. am Rückflußkühler in Chlormethyl und *Dimethylaminoameisensäurephenylester*, $(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{CO}\cdot\text{OC}_6\text{H}_5$, farblose Nadeln, F. 44 bis 45°, Kp.₁₆ 134—135°. — Der aus Rohkresol dargestellte *Chlorameisensäurekresylester*, Kp.₁₃ 85—105°, besteht aus der o-, m- und p-Verb. und gibt mit Trimethylamin in Bzl. das Ammoniumchlorid als zähe M., beim Erwärmen des Reaktionsgemisches mit Bzl. am Rückflußkühler entsteht Chlormethyl und das Gemisch von o-, m- und p-*Dimethylaminoameisensäurekresylester*, $(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3$, ein farbloses, dickes Öl, Kp.₁₅ 145—195°. — *Chlorameisensäure-β-naphthylester* kristallisiert aus Lg. in farblosen Prismen, F. 57°; das entsprechende Ammoniumchlorid, $(\text{CH}_3)_2\text{NCl}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_7$, ist ein farbloses, krystallinisches Pulver, es liefert *Dimethylaminoameisensäure-β-naphthylester*, farblose Krystalle, F. 92°. — *Dimethylaminoameisensäureisoamylester*, $(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_{11}$, ist ein farbloses Öl, Kp. 194—197°. *Düthylaminoameisensäurephenylester*, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}\cdot\text{CO}\cdot\text{OC}_6\text{H}_5$, ist ein farbloses Öl, Kp.₁₃ 142—146°.

Kl. 12o. Nr. 255982 vom 9/1. 1912. [29/1. 1913].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Selencyanverbindungen der aromatischen Reihe*, darin bestehend, daß man *Diazoverbb.* in schwach saurer, z. B. essigsaurer Lsg. mit *selencyanwasserstoffsauren* Salzen behandelt. Die entstehenden Selencyanverb. sind farblose oder gelb gefärbte, gut krystallisierende Körper; sie finden Verwendung für medizinische Zwecke. — *o-Nitrobenzolselencyanid*, $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2\text{Se}$, aus *o-Nitroanilin* über die *Diazoverb.*, schm. bei 144—145°, ll. in A., Ä., Bzl. und Chlf., wl. in Lg., — *p-Selencyanbenzolarsinsäure*, aus *Arsanilsäure*, wird aus ammoniak. Lsg. mit Magnesiummischung ausgefällt. Durch Umsetzung mit Soda wird die Lsg. des reinen Natriumsalzes erhalten und aus dieser durch Eindampfen das Salz selbst gewonnen als ein gelbes, in W. und Methylalkohol ll., in Äthylalkohol schwerer l. Pulver. — *p-Selencyanbenzoesäure* wird aus *p-Aminobenzoessäure* dargestellt und aus der Lsg. in Soda durch Füllen mit Essigsäure gereinigt. — Das Kaliumsalz der *p-Selencyanbenzolsulfosäure* (aus *Sulanilsäure*) kristallisiert in schwach gelben Nadelehen.

Kl. 12p. Nr. 256116 vom 4/4. 1912. [1/2. 1913].

F. Hoffmann-La Roche & Co., Grenzach, *Verfahren zur Darstellung von β-Imidazolyläthylamin aus Histidin*. Es wurde gefunden, daß die Abspaltung von Kohlensäure aus dem *Histidin* sicher durchgeführt werden kann, wenn man eine Reinkultur der kohlensäureabspaltenden Mikroorganismen zur Fäulnis verwendet. Auf diese Weise gelingt es, die Rk. auf der gewünschten Stufe anzuhalten. Durch systematische Züchtung von Reinkulturen auf verschiedenen Nährböden (Agar, Endoagar, Glycerinagar) gelingt es, aus dem im Patent 252872 erwähnten Fäulnisgemisch einen kokkenähnlichen Bacillus zu isolieren, der imstande ist, *Histidin* unter Ausschluß jedes anderen Fäulnisregers derart abzubauen, daß sich das therapeutisch wertvolle *β-Imidazolyläthylamin* als wesentliches Abbauprod. bildet. Das Bakterium wächst spärlich auf *Histidin*lsgg. allein, üppig in schwach alkal. Lsg. des *Histidins*, die mit etwas steriler Bouillon oder mit Nucleinsäure versetzt sind.

Kl. 12p. Nr. 256156 vom 2/6. 1911. [29/1. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 254094; C. 1913. I. 83.)

Chemische Fabrik von Heyden, Akt.-Ges., Radebeul b. Dresden, *Verfahren zur Darstellung der Morphinerester von Halogenfettsäuren*, dadurch gekennzeichnet, daß man *Morphin* mit halogensubstituierten Fettsäuren, deren Halogeniden oder Anhydriden verestert. *Dichloracetylmorphin*, erhalten durch Einw. von *Chloracetylchlorid* auf *Morphin*, ist ein gelbes Pulver, das sich bei 204° unter Aufschäumen

zersetzt u. bei 183° unter Gelbfärbung zu sintern beginnt. *Monochloracetylmorphin* bildet, aus A. umkrystallisiert, weiße Krystalle, die sich bei etwa 227° zersetzen. *Di- α -bromisovalerianylmorphin*, erhalten aus *Morphin* u. *α -Bromisovalerianylchlorid*, schwach gelblich gefärbtes Pulver, sintert bei etwa 61°, bei 133° tritt Zers. ein, l. in Ä., A., Methylalkohol, Chlf. u. Bzl. Die Verbb. sind therapeutisch wertvoll.

Kl. 22b. Nr. 256165 vom 25/10. 1911. [29/1. 1913].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Darstellung von sauren, schwarzen Wollfarbstoffen der Anthrachinonreihe, dadurch gekennzeichnet, daß man *4-Arylamino-1,1'-dianthrimide* mit sulfierenden Mitteln behandelt. Die Patentschrift enthält ein Beispiel für die Anwendung von *4-Anilido-1,1'-dianthrimid*.

Kl. 26a. Nr. 256043 vom 21/11. 1911. [28/1. 1913].

Hermann Clarke, London, und James Alexander Campbell, Ilford, Engl., Vorrichtung zur trockenen Destillation der Kohle, bestehend aus einer Anzahl in Serien angeordneter, senkrechter Retorten, zwischen welchen Heizkammern angeordnet sind. Diese letzteren werden aus zwei nebeneinander angeordneten, mit Durchlochungen versehenen Wänden gebildet, die mit vorstehenden Ziegelstücken ausgestattet sind, welche eine Vergrößerung der Heizfläche bewirken, und von denen ein Teil gleichzeitig zur Verb. der Wände und Stützung der Retorten dient.

Kl. 29b. Nr. 256169 vom 10/11. 1911. [31/1. 1913].

Claude Marie Sanlaville, Le Coteau, Frankr., Verfahren zur Herstellung von künstlichem Roßhaar aus Alfa- oder Agavefasern, dadurch gekennzeichnet, daß die zunächst von Gummi und Harzen befreiten Ausgangsmaterialien etwa 1½ Stdn. in eine k. Alkalilauge von mindestens 18° Bé. eingetaucht und hierauf der Wrkg. eines angesäuerten Bades und gegebenenfalls der Einw. von Chlorkalk ausgesetzt werden.

Kl. 30b. Nr. 256212 vom 7/6. 1911. [1/2. 1913].

Johann Secundus Kruse, London, Masse zur Herstellung von künstlichen Zähnen, bestehend aus Magnesiumoxyd, einer kaltgesättigten, wss. Magnesiumchloridlg. und einer alkoh. Harzlg., die ohne vorheriges Brennen in fl. Zustande in eine Form gegossen wird, wo sie zu einer harten M. mit emailleartiger Oberfläche erstarrt.

Kl. 39b. Nr. 256173 vom 1/5. 1912. [30/1. 1913].

Alfred E. Petersen, Karlsruhe i. B., Verfahren zur Herstellung einer haltbaren Verbindung von Leder mit vulkanisiertem Gummi. Es wird ein Teil der als Bindemittel zu verwendenden, nicht oder nur wenig geschwefelten Gummimasse an der Vereinigungsstelle in dünner Schicht auf den hochgeschwefelten, geformten Gummigegegenstand aufgetragen und mit diesem vulkanisiert, worauf der andere Teil des Bindemittels zum Zusammenkleben des vulkanisierten Gummigegegenstandes mit dem Leder benutzt wird.

Kl. 40a. Nr. 256083 vom 19/5. 1912. [28/1. 1913].

Roman v. Zelewski, Engis, Belgien, Verfahren zur Gewinnung von Metallen, wie Zink, Blei usw., aus ihren Schwefel- oder Sauerstoffverbindungen durch Erhitzung mit Carbiden, dadurch gekennzeichnet, daß eine Chlorverb. der Alkali- oder Erdmetalle zugefügt wird, um die Rk. zu fördern.