

Apparate.

Albert F. O. Germann und Ettore Cardoso, Über eine Quecksilberpumpe. —
Laboratoriumstypus. Es wird eine Quecksilberpumpe beschrieben, die aus der von V. ANTROPOFF (Chem.-Ztg. 34. 979; C. 1910. II. 1430) verbesserten TÖPLERSchen Pumpe hervorgegangen ist und sich durch Billigkeit, Einfachheit u. die Möglichkeit einer schnellen Säuberung auszeichnet. Sie läßt sich leicht an einem Laboratoriumsstativ *ST* (vergl. Fig. 7) befestigen, besitzt einen fast horizontalen Zylinder *A*, so daß das Quecksilbergefäß *P* nur wenig gehoben zu werden braucht. Tritt beim Gebrauch etwas Luft aus dieser Kugel in den App. ein, so sammelt sie sich in *R* u. kann durch den Hahn *N* entfernt werden. Das gebräuchliche Sicherheitsventil ist unnötig. Bei hohem Vakuum steigt das Quecksilber in der Manometerröhre *HM* empor. *F* hält die Quecksilberdämpfe zurück, während in *G* sich der zu evakuierende Raum befindet. Die ausgepumpte Luft wird durch *CDE* herausgedrückt. (Journ. de Chim. physique 10. 306 bis 309. 10/8. 1912. Lab. für physik. Chem. an der Univ. Genf.) MEYER.

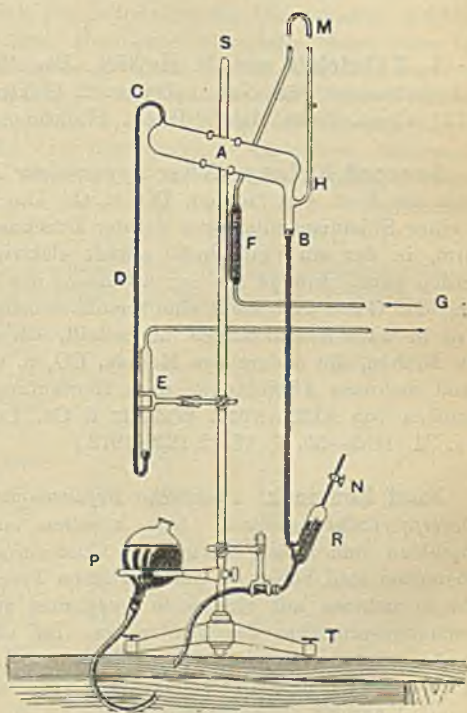


Fig. 7.

Richard Kömpf, Evakuierbares Schüttelgefäß mit Innentemperatur. Das früher beschriebene Schüttelgefäß (Chem.-Ztg. 1906. 475; C. 1906. II. 289) hat einige Abänderungen erfahren, mit deren Hilfe man Reaktionsgemische im Vakuum oder — unter Abschluß gegen die Luft — in der Atmosphäre eines beliebigen Gases bei jeder Temp. schütteln, jederzeit ohne Aufhebung des Vakuums Reagenzien nachtragen und gleichzeitig eine etwa eintretende Gasabsorption oder Gasentw. messend verfolgen kann. Die neue Form unterscheidet sich von der alten nur durch die abgeänderte Einfüllöffnung. An die Stelle des einfachen Turmes oder des Doppelkugelrohres ist ein eingeschliffener gläserner Aufsatz getreten, der einen

zylinderischen Tropftrichter mit Glashahn und ein seitliches Kugelrohr trägt. Der Schliff ist durch Spiralfedern, die an korrespondierenden Glasnasen befestigt werden, gesichert. Der Tropftrichter trägt oben ein ebenfalls eingeschliffenes Knierohr. Die Vorrichtung hat sich bei Verss. über Wasserstoffabsorption ungesättigter organischer Verb. bei Ggw. katalytisch wirkender Platinmetalle gut bewährt und eignet sich ebenso für die Reduktionskatalyse mit kolloidalem oder feinverteiltem Platin oder Palladium. Eine für diesen Zweck bewährte Versuchsanordnung ist im Original ausführlich beschrieben. Ferner dürfte sich der App. auch bei Anstellung von Autoxydationsverss. und überhaupt in allen Fällen als praktisch erweisen, in denen es sich um Anlagerung eines gasförmigen Stoffes an eine Substanz oder um die Abspaltung von Gasen aus einem System reagierender Verb. handelt. Der App. ist von den Verein. Fabr. f. Laboratoriumsbedarf, Berlin N 39, zu beziehen. (Chem.-Ztg. 37. 58—59. 14/1. Kgl. Materialprüfungsamt Berlin-Lichterfelde.)
JUNG.

L. Ubbelohde und M. Hofsäß, *Ein Momentgasmesser „Capometer“ und ein Zähigkeitsmesser für Gase.* (Ztschr. f. Elektrochem. 19. 32—35. 1/1. 1913. [19/7. 1912.] Chem.-Techn. Inst., Techn. Hochschule, Karlsruhe. — C. 1912. II. 785.)
SACKUR.

Leonard A. Levy, *Neuer Apparat zur Prüfung von Grubenluft.* Der App. dient zur Best. von Methan, CO_2 u. O. Die Verbrennung des Methans geschieht in einer Siliciumcapillarröhre (lichter Durchmesser von 0,5—1 mm) von geeigneter Form, in der ein Platindraht mittels elektrischen Stromes zur Weißglut erhitzt werden kann. Infolge des engen Lumens des Rohres wird ein zu schneller Durchgang des Gases und somit eine unvollkommene Verbrennung verhindert. Der App. wird in zwei Ausführungen hergestellt, deren eine lediglich zur schnellen Best. von Methan, die andere von Methan, CO_2 u. O dient. Beide Apparate werden an Hand mehrerer Abbildungen nach Einrichtung und Handhabung besprochen. Zu beziehen von ALEXANDER WRIGHT & Co., Ltd. Westminster. (Journ. Soc. Chem. Ind. 31. 1153—55. 31/12. [2/12.*] 1912.)
RÜHLE.

Josef Roubínek, *Praktische Erfahrungen mit dem Eintauchrefraktometer im Zuckerfabrikslaboratorium.* Das Arbeiten mit dem Eintauchrefraktometer wird empfohlen und näher beschrieben. Die refraktometrischen, scheinbaren Trockensubstanzen sind höher als die wirklichen Trockensubstanzen bei 105° . Die Unterschiede nehmen mit sinkenden Quotienten zu, entsprechend dem Ansteigen des Brechungsvermögens der Nichtzucker. Bei den Sirupen lag die refraktometrische Trockensubstanz zwischen der wirklichen und der pyknometrischen, sie war höher als erstere und niedriger als letztere. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 37. 206—10. Januar. Dobrovic. Zuckerfabrik.)
RÜHLE.

K. Bürker, *Vereinfachte Methode zur Bestimmung der Blutgerinnungszeit.* Vf. gibt genaue Vorschriften über die Ausführung der von ihm angegebenen Methode der Blutgerinnungszeit, die im Original eingesehen werden müssen. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 149. 318—26. 19/12. 1912. Tübingen.)
RONA.

D. Gadaskin und A. Popitsch, *Über einige Hauptfehler der Nobelschen Batterie und einige Vorschläge zur Verbesserung.* Vf. bespricht die Nachteile des Arbeitens mit der NOBELSchen Batterie zur fraktionierten Dest. der Naphtha und die angewandten Verbesserungen des App. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 44. 1715—22.)
FRÖHLICH.

Allgemeine und physikalische Chemie.

J. D. van der Waals, *Beiträge zur Theorie der binären Mischungen*. (Vgl. Archives néerland. sc. exact. et nat. [2] 13. 17; 14. 181. 389; 15. 126; C. 1908. II. 1758; 1909. II. 1188; 1910. I. 400; II. 127.) Weitere Fortsetzung der mathematischen Betrachtungen über die ψ -Fläche. (Archives néerland. sc. exact. et nat. [3A] 2. 96—138.) GROSCHUFF.

T. van der Linden, *Die thermische Analyse*. Um die bei chemischen Rkk. entstehenden Gemische verschiedener Isomerer analysieren zu können, kann man vorteilhaft die thermische Analyse durch Bestst. der Erstarrungspunkte verschiedener Gemische anwenden. Es werden die Grundzüge der *Phasentheorie* dargelegt und durch graphische Darst. erläutert. Aus dem Zustandsdiagramm eines ternären oder auch quaternären Systems kann man dann die Zus. der Mischung nach der Methode VAN DER LINDEN oder VALETON (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 18. 751—55; C. 1910. I. 2080) bestimmen. Es wird noch eine vereinfachte Methode VAN DER LINDENS angegeben. (Journ. de Chim. physique 10. 454—66. 23/11. [Januar.] 1912. Amsterdam. Lab. f. organ. Chemie der Univ.) MEYER.

C. W. Porter, *Eine Methode zur Bestimmung des Molekulargewichtes flüchtiger Flüssigkeit*. Das Gasgesetz $PV = nRT$ läßt sich als $M = WRT/PV$ formulieren, den n ist $W/M = \text{Gewicht/Molekulargewicht}$. In der Gl. ist R konstant, W , T , P und V sind variabel VICTOR MEYER bestimmt V , GIBSON-DYSON und MENZIE bestimmen P , DUMAS dagegen W . Auf Veranlassung von T. W. RICHARDS hat Vf. Verss. angestellt, T zu bestimmen. Der nebenstehende einfache App. findet Verwendung (Fig. 8). Die Glaskugel A von 300 ccm befindet sich in einem Glycerin- und Wasserbade, welches mittels des elektrischen Stromes beheizt wird. Das Volumen der Glaskugel A wird genau bestimmt und der Punkt E markiert, bis E wird das Reservoir B dann mit Hg gefüllt und dies mittels einer Pumpe in die Glaskugel A gebracht. Bevor das Hg die Spitze der Kugel erreicht, wird die Substanz in dieselbe gegeben und dann weiter mit Hg gefüllt. Durch allmähliches Anwärmen wird die Substanz zur Verdunstung gebracht. Ist das Hg bis zur Marke E heruntergedrückt, befindet sich das Gas unter Atmosphärendruck. Die Temp. des Bades wird abgelesen, nachdem das Hg etwas unter die Marke gesunken ist, durch langsames Abkühlen erreicht man ein Steigen des Hg bis zur Marke E . Diese Temp. wird genau fixiert. Die ausgeführten Bestst. an Aceton, Ä., Bzl. und Toluol zeigen die Genauigkeit der Methode. (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 1290—93. Oktober. [1/7.] 1912. Logau, Utah.) STEINHORST.

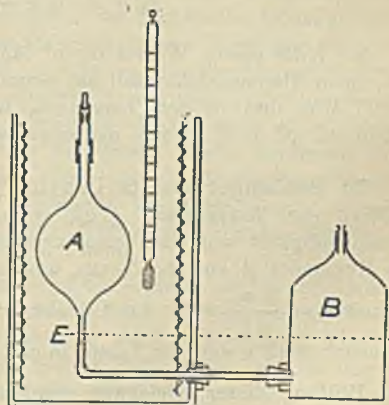


Fig. 8.

W. E. S. Turner, *Molekulare Komplexbildung im flüssigen Zustande*. Der Einwand von PH. A. GUYE (Journ. de Chim. physique 9. 505—18; C. 1911. II. 1894) gegen die Unterss. vom Vf. und MERRY (vgl. l. c.), daß die Unregelmäßigkeiten durch Oxydation des angewandten Stoffes (Diphenylamin) zu erklären seien, ist hinfällig, da letztere schon in ihrer ersten Mitteilung angegeben haben, daß sie unter stark vermindertem Luftdruck gearbeitet haben, u. da ihre Werte mit denen von DUTOIT u. FRIDERICH nahe zusammenliegen. (Journ. de Chim. physique 10. 467—69. 25/11. [März] 1912. Univ. Sheffield.) MEYER.

Ch. Boulanger und G. Urbain, *Theorie der Verwitterung. Einfluß der Krystallgröße*. (Vgl. S. 489.) Vergleicht man zwei Krystalle desselben Stoffes von verschiedenem Gewichte miteinander, so wird die *Geschwindigkeit der Verwitterung* eines jeden ausgedrückt durch:

$$\lg(m_{\Theta} - m_t) = \lg a + A \lg(\Theta - t),$$

und

$$\lg(m_{\Theta'} - m_t) = \lg a' + A \lg(\Theta' - t),$$

wo a und A Konstanten sind, m_{Θ} die in der Zeit Θ erfolgte vollständige Gewichtsabnahme, m_t aber die der Zeit t entsprechende ist. Für $t = 0$ ist also:

$$\lg m_{\Theta} = \lg a + A \cdot \lg \Theta, \quad \text{bezw.} \quad \lg m_{\Theta'} = \lg a' + A \cdot \lg \Theta'.$$

Es sollen a' und Θ' als Funktionen von a und Θ dargestellt werden. Die Gesamtgewichtsabnahmen der Krystalle m und m' verhalten sich wie ihre Gewichte p und p' , während ihre Oberflächen S und S' im Verhältnis $p^{2/3} : p'^{2/3}$ und im Verhältnis $a \cdot \Theta^{A-1} : a' \cdot \Theta'^{A-1}$ stehen. Daraus ergibt sich:

$$\lg a' = \lg a + \left[1 - \frac{A}{3}\right] \cdot \lg \frac{p'}{p}.$$

Mit Hilfe dieses Wertes für a' läßt sich dann auch Θ' berechnen und wurde bei einem Glaubersalzkrystall auf Grund der Messungen an einem anderen Krystall zu 26 Min. und 18 Sek. berechnet, während der Versuch 28 Min. und 30 Sek. erfordert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 1612—14. [30/12.* 1912.]) MEYER.

Ch. Boulanger und G. Urbain, *Theorie der Verwitterung von Salzhydraten. Einfluß der Temperatur*. (Vgl. vorst. Ref.) Eine Unters. der Verwitterungsgeschwindigkeit von Glaubersalzkrystallen bei verschiedenen Temp. zeigte, daß die Konstante A von der Temp. unabhängig ist. Für die Verwitterungsgeschwindigkeit $v = \frac{dm}{dt}$ wird die Gleichung: $v = K \cdot S \cdot P \left(1 - \frac{t}{\Theta}\right)^{A-1}$ abgeleitet. Demnach muß v von der Temp. in gleicher Weise abhängig sein wie die Tension P . Zur Prüfung dieser Gleichung werden mit Hilfe der Formel: $\frac{d \ln v}{dT} = \frac{q}{R T^2}$, wo q die Dissoziationswärme ist, noch folgende Gleichungen abgeleitet:

$$\lg v_T = \lg v_{T_0} + \frac{0,4343 \cdot q}{2 T_0} \left(1 - \frac{T_0}{T}\right),$$

ferner unter Berücksichtigung von $KSP = a \cdot A \cdot \Theta^{A-1}$ noch:

$$\lg \Theta_T = \lg \Theta_{T_0} + \frac{0,4343 \cdot q}{2 T} \left(\frac{T}{T_0} - 1\right)$$

und

$$\lg a_T = \lg a_{T_0} - \frac{0,4343 \cdot q \cdot A}{2 T} \left(\frac{T}{T_0} - 1\right).$$

Diese Gleichungen werden dann an Messungen über die Geschwindigkeit der Verwitterung an Glaubersalzkrystallen bei verschiedenen Temp. geprüft. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 135—37. [13/1.*]) MEYER.

Ch. Eug. Guye, *Die innere Reibung der festen Stoffe. Ihre Änderungen mit der Temperatur.* Zusammenfassender Bericht über eigene und bereits früher (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 30. 133—51; C. 1910. II. 1267) referierte Unters. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 34. 535—61. 15/12. 1912.) MEYER.

Paul Bary, *Allgemeines über die Kolloide.* Die Kolloide lassen sich in zwei Klassen teilen; in solche, welche eine lösende Wrkg. besitzen, und in die *elektrischen Kolloide.* Der Vorgang der Lsg. von Bzl. in Kautschuk unter B. einer kolloidalen Lsg. ist schon früher als typisch dargestellt worden (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1386—87; C. 1911. II. 122). Die *lösenden Kolloide* verdanken ihre besonderen Eigenschaften ihrer starken Kohäsion und ihrer auflösenden Kraft, die daraus folgt. In Ggw. gewisser Fl. besitzen diese Kolloide eine negative Oberflächenspannung, die sich um so mehr der Null nähert, je mehr Fl. in dem Kolloid gel. wird. Bei erreichter Sättigung wird sie gleich Null. Beim Auflösen der Fl. quellen die Kolloide auf, behalten aber ihren festen Charakter bei, allerdings etwas verändert, indem sie eine große Plastizität besitzen: es haben sich *Gallerten* gebildet. Bringt man diese Gallerten in dieselbe Fl., die sie schon gel. enthalten, so können sie freiwillig oder durch äußere Einw. in Micellen zerfallen, wodurch man kolloidale Lsgg. erhält. Diese Micellen verhalten sich wie Zellen, deren Wand eine osmotische Membran ist, die die Fl. mit verschiedener Geschwindigkeit hindurchläßt, je nach der Natur der Membran und der Fl. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1766—67; C. 1911. II. 416). Jede Veränderung der Zus. der intermicellaren Fl. zerstört augenblicklich das osmotische Gleichgewicht zu beiden Seiten der Membran u. läßt Koagulation eintreten. Wenn die Micellen in einer dissoziierenden Fl. suspendiert sind, so können sie Oberflächenladungen annehmen, welche die Stabilität der Suspension erhöhen. Jede Änderung dieser Ladung muß das Gleichgewicht stören und dadurch der Koagulation günstig sein. Es gibt eine Gruppe von Stoffen in sehr großer Verteilung, die in Berührung mit gewissen Fl. elektrische Ladungen annehmen und sich in diesen Fl. spontan zerteilen. Diese Suspensionen kann man elektrische kolloidale Lsgg. nennen. (Journ. de Chim. physique 10. 437—53. 25/11. 1912. [4/9. 1911.] Paris.) MEYER.

Emile Giurgea, *Beitrag zur experimentellen Untersuchung der physikalischen Bedingungen der Krystallisation der Metalle. Anwendung auf das Prospektieren.* A. BECQUEREL setzte einst in eine Schwefelnatriumlsg. ein Probierringglas mit Kupfernitratlsg., das einige Sprünge aufwies. Nach kurzer Zeit bildete sich in diesen Sprüngen ein Nd. von krystallisiertem Kupfer. Da die richtige Weite der Risse wesentlich, aber häufig nur schwer zu treffen ist, wird eine andere Anordnung vorgeschlagen, die in analoger Weise krystallisierte Metallndd. hervorzurufen erlaubt. Taucht man einen Zinkstab in eine CuSO_4 -Lsg., so wird das Cu in schwammiger Form niedergeschlagen. Stellt man den Zinkstab aber in eine poröse Zelle, die in die CuSO_4 -Lsg. eintaucht, so scheidet sich das Cu in Form eines krystallinischen Niederschlages auf der Zellwand ab. Dies rührt daher, daß das Zn sich negativ, die innere Zellwand daher positiv, die äußere wieder negativ auflädt. Das SO_4 -Ion wandert daher zum Zn, während das Cu-Ion auf der Außenwand der Zelle entladen wird. Auf analoge Weise wurden noch mehrere andere Metalle zur Krystallisation gebracht: Blei aus Bleiacetatlsg. durch Zink, Silber aus Silbernitrat durch Kupfer.

Man kann dies Verf. auch anwenden, um aus Gemischen verschiedener Salze das eine oder das andere Metall auszuscheiden, ebenso wie dies durch Elektrolyse möglich ist.

Die untersuchte Erscheinung wirft etwas Licht auf das *Auftreten gewisser Metalle in regulinischem, krystallisiertem Zustande*. Hierbei spielt der Erdboden die Rolle der porösen Zelle. Mischt man in Sand etwas Metallpulver oder einige Metallkörnchen, und feuchtet man den Sand von unten her mit einer CuSO_4 -Lsg. an, so findet man nach einigen Tagen im Sande krystallinisches Kupfer. Bei diesen Umsetzungen im Boden bemerkt man häufig energische Gasentw., wodurch sich wohl manches Erdbeben erklären läßt. (Bulet. Societ. de Ştiinţe din Bucu-reşti 21. 192—207. Sept.-Okt. 1912.)

MEYER.

E. Cardoso, *Beitrag zur Untersuchung des kritischen Punktes*. Ausführliche Wiedergabe der bereits (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 34. 20—31; C. 1912. II. 667) referierten Unterss. CARDOSOS und seiner Mitarbeiter über den kritischen Zustand. (Journ. de Chim. physique 10. 470—97. 25/11. 1912. [14/12. 1911.])

MEYER.

Edward W. Washburn und Stuart J. Bates, *Das Jodcoulometer und der Wert des Faraday*. Zunächst wird ein Überblick über die bisherigen Coulometer-unterss. gegeben. Die ausführlich mitgeteilte Unters. des Jodcoulometers durch die Vff. zeigt dann, daß dieses Coulometer als Präzisionsinstrument gegenüber dem Silbercoulometer eine Reihe von Vorteilen und Nachteilen hat, wie sie nachstehend wiedergegeben sind. Die Reproduzierbarkeit ist bei beiden Coulometern praktisch dieselbe und beträgt 0,001—0,002%. Während aber für das Ag-Coulometer das AgNO_3 sehr rein sein muß, genügt für das Jodcoulometer eine filtrierte Lsg. des käuflichen Kaliumjodids. Das elektrochem. Äquivalent ist bei beiden Coulometern ungefähr gleich; das Jodcoulometer steht da nur wenig günstiger. Die Elektrodenprod., welche die Richtigkeit des Ag-Coulometers stark beeinträchtigen können, bilden beim Jodcoulometer keine Fehlerquelle. Die Silberndd. enthalten Einschlüsse, welche getrennt bestimmt werden müssen, beim Jodcoulometer entstehen keine Ndd.; doch muß man sich zur Herst. der Titerfl. sehr reines Jod verschaffen. Während die Rk. im Silbercoulometer irreversibel ist, ist sie im Jodcoulometer vollständig umkehrbar u. führt von beiden Elektroden her zu demselben Resultat. Die Apparatur des Ag-Coulometers ist etwas einfacher als die des Jodcoulometers. Um denselben Grad der Genauigkeit zu erreichen, erfordern aber beide Apparate dieselbe Arbeit und Zeit.

Bei einem Vergleich der Strommessungen mit zwei Silber- und zwei Jodcoulometern wurde als mittlerer Wert für ein Faraday 96 538 Coulomb bei 0,005% Genauigkeit erhalten. Die mittlere Abweichung der Einzelwerte vom Mittel beträgt 0,010%, im Maximum 0,012%, und diese Abweichungen sind vom Ag-Coulometer verursacht. Der Wert 96 538 stimmt erstaunlich gut mit dem Wert 96 535 überein, den RICHARDS (Proc. Am. Acad. 35. 123 [1899]) mit dem Cu-Coulometer erhalten hat. Die mit dem Jodcoulometer erhaltenen Resultate bestätigen, daß der Ag-Nd. im Ag-Coulometer selbst günstigstenfalls größer ist, als die Rk. $\text{Ag}^+ + (-) = \text{Ag}$ verlangt. Der Wert 96 538 Coulomb entspricht dem Wert 1,1174 mg pro Coulomb für das wahre elektrochemische Äquivalent des Silbers. (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 1341—68. Okt. [27/6.] 1912. Urbana, Ill.)

LEIMBACH.

G. Baume und E. Wourtsel, *Über die Kompressibilität der Gase*. Bei der Unters. der Abhängigkeit des Prod. $p \cdot v$ vom Volumen hatte G. BAUME (Journ. de Chim. physique 6. 1—91; C. 1908. I. 1141) für die Gase SO_2 , $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ und CH_3Cl

eine Gleichung von der Form: $p \cdot v = 1 + a \left(1 - \frac{L}{L_1}\right)$ aufgestellt, in der v das Volumen eines Normalliters des Gases bei 0° unter dem Drucke p ist, während L seine absolute D. unter diesem Drucke und L_1 das Gewicht des Normalliters des untersuchten Gases bedeutet. Bei den schwer kondensierbaren Gasen fällt die Konstante a mit dem Koeffizienten A_o^1 , der die Abweichung vom MARIOTTESchen Gesetz angibt, praktisch zusammen. Bei Gasen aber, die sich in der Nähe von 0° verflüssigen lassen, lehren die Unterss. D. BERTHELOTS über die Grenzdichten, daß die Beziehung: $A_o^1 = \frac{a}{1+a}$ oder entwickelt: $A_o^1 = a - a^2 + a^3$ besteht, deren letztes Glied man schon vernachlässigen kann, so daß man erhält:

$$A_o^1 = a - a^2.$$

Man erhält dann folgende Tabelle:

Substanz	a	$A_o^1 = a - a^2$	$A_o^1 = \frac{a}{1+a}$
SO ₂	0,023 81	0,0232	0,023 26
(CH ₃) ₂ O	0,026 56	0,0259	0,025 87
CH ₃ Cl	0,022 15	0,0217	0,021 67

Man sieht, daß die Unterschiede nicht zu vernachlässigen sind. Daher soll der Einfluß dieser Abweichungen auf das physikalisch-chemische Mol.-Gew. dieser Gase untersucht werden. (Journ. de Chim. physique 10. 520—22. 25/11. [25/9.] 1912. Genf. Lab. f. physik. Chem. an d. Univ.) MEYER.

Lüppo-Cramer, *Neue Untersuchungen zur Theorie der photographischen Vorgänge*. Reine Gelatineschichten lassen sich nach genügend langer Einw. (6 bis 10 Stdn.) von H₂O₂ (Perhydrol) kräftig physikalisch entwickeln. Der latente Eindruck verschwindet, wenn man die dem Wasserstoffsperoxyd ausgesetzte Gelatineschicht nach dem Waschen 15 Minuten in 10%ig. Citronensäure badet. Auch Dämpfe von Terpentinöl liefern nach zweitägiger Einw. einen deutlich physikalisch entwickelbaren Eindruck. (Photographische Korrespondenz 1912. 501—2. Frankfurt a. M. Wissenschaftl. Lab. der Dr. C. SCHLEUSZNER Akt.-Ges.; Sep. v. Vf.) BYK.

Lüppo-Cramer, *Die Zerstäubung des Bromsilbers durch das Licht*. Vf. behandelt in einem Vortrag vor der Photographischen Gesellschaft in Wien die zerstäubende Wrkg. der Röntgenstrahlen, sowie die Entw. der gewöhnlichen latenten Bilder durch NH₃, die als eine Folge der auch bei Belichtung mit gewöhnlichem Licht stets mit stattfindenden Zerstäubung des AgBr gedeutet wird. (Photographische Korrespondenz 1912. 8 SS. 12/11. 1912. Wien; Sep. v. Vf.) BYK.

Erich Stenger, *Über das Nachreifen panchromatischer Platten*. Panchromatische Platten mittlerer Empfindlichkeit lassen sich durch Wärme nachreifen; die Empfindlichkeitssteigerung erstreckt sich auf die gesamte spektrale Empfindlichkeit. Da sie für Grün und für Orange verhältnismäßig mehr wächst als für Blau, findet eine Verbesserung des Filterverhältnisses statt. Die Empfindlichkeitssteigerung ist in praktischen Grenzen eine bleibende und hängt nicht davon ab, ob die Platte warm oder kalt exponiert wird, und ob die Entw. sofort oder später vor sich geht. Das Nachreifen panchromatischer Platten läßt sich somit praktisch verwerten. (Jahrbuch f. Photographie u. Reproduktionstechnik 1911. 7 SS. Februar 1911. Photochem. Lab. d. Techn. Hochschule Charlottenburg; Sep. v. Vf.) BYK.

Erich Stenger, *Die Hintanhaltung von Überbelichtung und Solarisation. Die Hydraplatte*. Die Hydraplatte hat die Eigenschaft, auch bei sehr starker Überbelichtung nicht zu solarisieren und bei entsprechend gehandhabter Entw. Negative n. Gradation zu liefern. Vf. fand, daß man den gleichen Effekt auch bei lighthofreien Agfa-Isolarplatten erzielen kann, wenn man sie in einem Vorbade behandelt, und daß der Hydraspezialentwickler, der einen widerlichen Geruch besitzt, durch einen anderen von diesem Übelstand freien, nämlich eine Mischung von Hydrochinon, Pottasche und KBr, ersetzt werden kann. (Die Photographische Industrie 1912. Heft 28. 4 SS. 10/7. 1912; Zeitschrift für Reproduktionstechnik 1912. Heft 7 u. 8. 10 SS. Juni 1912. Charlottenburg. Photochem. Lab. d. Techn. Hochschule; Sep. v. Vf.) BYK.

Erich Stenger, *Vergleichende Versuche über photographische Verstärker und Abschwächer. IV. Der Blutlaugensalzabschwächer* von E. Stenger und H. Heller. Der von H. FARMER 1883 angegebene Abschwächer besteht aus einer Mischung von Ferricyankaliumlg. u. Natriumthiosulfatlg.; er bewahrt nach den Vf. unter allen gewählten Versuchsbedingungen seinen Charakter als Oberflächenabschwächer, er ist in der Art seiner Wrkg. weder durch Veränderung der Konzentration seiner beiden Bestandteile, noch durch Veränderung der Einwirkungszeit modifizierbar u. bleibt in allen Fällen vom proportionalen Abschwächer gleich weit entfernt. Die durch den FARMERSchen Abschwächer hervorgerufene Gradationsänderung ist ihrem Charakter nach stets gleich und ihrem Grade nach allein abhängig von der Intensität der Einw., gleichviel ob die Einw. durch Konzentrationserhöhung oder Verlängerung der Einwirkungszeit vergrößert wird. Die schnelle Zers. des Gemisches hat zur Folge, daß das Maß der Abschwächung mit der Einwirkungszeit nicht proportional wächst, dagegen ist es annähernd proportional der Konzentration der Ferricyankaliumlg. Zu geringe oder zu große Konzentration der Thiosulfatlg. verringert das Maß der Abschwächung. Die Abschwächung in getrennten Bädern verläuft erheblich langsamer. Der Einfluß einer Reihe von Zusätzen auf die Abschwächung u. auf die Haltbarkeit der Bäder, sowie genaue Rezepte werden angegeben. (Zeitschrift f. Reproduktionstechnik 1912. 12 SS. Dezember 1911. Sep. vom Vf.) BYK.

S. B. Mc Laren, *Die Theorie der Strahlung*. (Vgl. Philos. Magazine [6] 23. 513; C. 1912. I. 1960.) Vf. versucht, besonders im Gegensatz zu den EINSTEINschen atomistischen Anschauungen, die *Strahlung* als kontinuierliche *Wellenbewegung* zu erklären. (Philos. Magazine [6] 25. 43—56. Jan. 1913. [10/6. 1912.] Birmingham. Univ.) BUGGE.

E. Warburg, G. Leithäuser, E. Hupka und C. Müller, *Über die Konstante c des Wien-Planckschen Strahlungsgesetzes*. Es wurde eine möglichst sorgfältige Neubest. dieser Konstanten vorgenommen durch Aufnahme von Isochromaten und Isothermen mittels Quarz- und Flußspatprismen. Die absoluten Temp. der benutzten Strahler wurden nicht unabhängig voneinander gemessen wie bei früheren Vers., sondern mittels des WIENSchen Verschiebungsgesetzes aufeinander bezogen, wodurch die Fehler bedeutend verringert werden; zur Strahlungsmessung diente ein Vakuumbolometer. Aus verschiedenen Versuchsreihen, die sich über ein Intervall von $\lambda = 0,6563 - 2,172 \mu$ und $1337 - 2238^\circ$ absol. erstreckten, wurde mittels Quarzprismen für die Konstante c der Wert 14370 Mikron Grad ± 40 gefunden. Vers. mit Flußspatprismen ergaben weniger genaue Resultate. (Sitzungsber. K. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1913. 35—43. [9/1.*] Physik.-Techn. Reichsanstalt.) SACKUR.

J. Robinson, *Die photoelektrischen Eigenschaften dünner Platinschichten. II.* (Vgl. I.: Philos. Magazine [6] 23. 542; C. 1912. I. 1807.) Für dünne, auf Quarz bei niedrigem Druck niedergeschlagene Platinschichten existiert eine Schichtdicke, bei der das Verhältnis von Emergenz- zu Inzidenzstromstärke = 1 ist. Diese Schichtdicke ist bei Anwendung derselben Lichtquelle identisch mit der Schichtdicke, für welche das Verhältnis von Emergenz- zu Inzidenzgeschwindigkeit = 1 ist. Die Messungen des Verhältnisses der Emergenz- und Inzidenzströme und der Emergenz- und Inzidenzgeschwindigkeiten bei varrierender Schichtdicke ergaben eine größere Dissymmetrie für die Ströme als für die Geschwindigkeiten. Nimmt die Dicke des Pt-Films zu, so erfolgt bei einer Schichtdicke von 10^{-7} cm eine plötzliche Zunahme des Photostroms. Für Films, die dünner als 10^{-7} cm sind, ist das Verhältnis von Emergenz- zu Inzidenzstrom konstant. Strahlungen aus dem Funken erzeugen schnellere Elektronen als Strahlungen aus dem Bogen. Die Dissymmetrie ist um so ausgeprägter, je schneller die erzeugten Elektronen sind. Vf. beweist die Möglichkeit, daß Photoelektronen eine genügende Energie besitzen, um Pt-Moleküle zu ionisieren; eine derartige Annahme erklärt am besten die plötzliche Zunahme des Photostroms bei der Schichtdicke 10^{-7} cm. Die Orientierung der Polarisations-ebene des Lichtes ist ohne Einfluß auf die Dissymmetrie. (Philos. Magazine [6] 25. 115—32. Jan. 1913. [24/10. 1912.] East London Coll.) BUGGE.

S. J. Plimpton, *Die Wiedervereinigung der von Röntgenstrahlen erzeugten Ionen.* Die Wiedervereinigung der von X-Strahlen produzierten Ionen erfolgt annähernd nach dem Gesetz: $\frac{dn}{dt} = -\alpha n^2$, vorausgesetzt, daß so viel Zeit vorhanden ist, daß eine möglichst gleichförmige Verteilung der Ionen in dem Gas eingetreten sein kann. Wenn der Koeffizient α dadurch bestimmt wird, daß man ein bestimmtes Volumen eines ionisierten Gases als Ganzes ohne Rücksicht auf die Verteilung der Ionen betrachtet, hat er in obiger Formel nicht die Bedeutung einer Konstanten, sondern besitzt einen anfänglichen Maximalwert und nähert sich zunächst rasch, dann sehr langsam seinem konstanten Endwert. Der Vf. erklärt diese Erscheinung, indem er annimmt, daß die durch X-Strahlen hervorgerufene Ionisation ungleichförmig ist, während die Endwerte von α einer gleichförmigen Verteilung entsprechen. Mit abnehmendem Gasdruck sinkt der Wert von α . (Philos. Magazine [6] 25. 65—81. Jan. 1913. [August 1912.] Yale Univ. Sloane Lab.) BUGGE.

N. Bohr, *Über die Theorie der Abnahme der Geschwindigkeit sich bewegender elektrischer Teilchen beim Durchgang durch Materie.* (Vgl. Philos. Magazine [6] 23. 984; C. 1912. II. 314.) Der Vf. erklärt den Geschwindigkeitsverlust von Kathoden- u. anderen Strahlen beim Durchgang durch Materie durch die Annahme, daß der Betrag der Abnahme der Geschwindigkeit von der Schwingungsfrequenz der Elektronen in den Atomen der absorbierenden Substanz abhängt. Die von ihm entwickelte Theorie (genauerer Eingehen im Ref. nicht möglich) ähnelt der gewöhnlichen elektromagnetischen Dispersionstheorie: die für verschiedene Wellenlängen verschiedenen Schwingungszeiten in der Dispersionstheorie sind ersetzt durch die verschiedenen Kollisionszeiten der Teilchen von verschiedener Geschwindigkeit und in verschiedenem Abstand von den Elektronen. Es wird gezeigt, daß die Absorption der α -Strahlen in den leichteren Elementen mit Hilfe der aus der Dispersionstheorie erhaltenen Kenntnis von der Zahl und den Frequenzen der Elektronen in den Atomen berechnet werden kann, und daß diese Werte in guter Übereinstimmung mit dem Experiment stehen. Für Elemente von höherem At.-Gew. ergeben sich für die Zahl u. Frequenzen der Elektronen Werte, die von der zu erwartenden Größenordnung sind. Ferner steht die Theorie im Einklang mit den experimentellen Ergebnissen,

zu denen man bezüglich des Zusammenhangs zwischen der Geschwindigkeit der Kathoden- u. β -Strahlen u. der Dicke der passierten Materie gelangt ist. (Philos. Magazine [6] 25. 10—31. Januar 1913. [August 1912.] Manchester, Univ. Phys. Lab.)

BUGGE.

Emil Kohl, *Über die Gleichung zwischen Wärmetönung und reversibler Arbeit*. In Fortführung einer früheren Arbeit (Ann. der Physik [4] 25. 155; C. 1908. I. 699) untersucht Vf. die Gültigkeitsbedingungen des *Nernstschen Wärmetheorems* und kommt auf einem im Referat nicht näher wiederzugebenden Wege zu dem Resultat, daß die NERNSTschen Gleichungen durch ein Zusatzglied ergänzt werden müssen, welches im allgemeinen Falle nicht Null ist, sondern nur in vereinzelt Fällen verschwindend klein wird. (Monatshefte für Mathematik und Physik 23. 81—91. 1912. Wien; Sep. vom Vf.)

SACKUR.

Emil Kohl, *Über die Berechnung der inneren Energie aus der Zustandsgleichung. Thermodynamische Berechnung über spezifische Volumina, spezifische Wärmen und Verdampfungswärmen bei einigen Fl.*, die sich der Wiedergabe im Referat entziehen. (Monatshefte für Mathematik und Physik 24. 159—82. 1912. Wien; Sep. vom Vf.)

SACKUR.

Edmund O. von Lippmann, *Zur Geschichte der Destillation und des Alkohols*. Kritik einer im Auszug in den Mitteil. zur Geschichte der Medizin und der Naturwissenschaften 1912. 102 veröffentlichten, in schwedischer Sprache erschienenen Abhandlung über die Erfindung der Dest. von I. A. DAVIDSOHN. Nach DAVIDSOHN wäre das Verdienst der Entdeckung der Dest. nicht den Arabern, sondern den Kelten zuzuschreiben. Dieser Ansicht tritt der Vf. entgegen und behandelt wieder den Ursprung des Wortes *Arrak*. (Chem.-Ztg. 37. 1—2. 2/1.)

BLOCH.

G. Bredig, *Anorganische Fermente. VI. Katalytische Zersetzung der Ameisensäure durch Rhodium*. Von **Thomas Blackadder**. (V. vgl. BREDIG, MARCK, VAN BEMMELEN-Festschrift 342; C. 1911. I. 1190). Es wurde die katalytische Zers. der Ameisensäure durch Rhodium qualitativ und quantitativ studiert u. folgendes gefunden: Bei der Herst. eines für die Katalyse genügend dauernd aktiven Rhodiummohrs muß man für die Anwesenheit schwefelhaltiger Verb. sorgen. Der von dem Rhodium aufgenommene Schwefel wird nachher als Schwefelwasserstoff abgegeben, wodurch das Rhodium allmählich inaktiver wird. Auch durch die von Ameisensäure bewirkte Reduktion des Rhodiumsesquisulfids entsteht ein schwefelhaltiges aktives Rhodiummohr. — Durch Aufnahme von Sauerstoffgas seitens des inaktiven Rhodiums wird gleichfalls eine kurzlebige Aktivität erhalten. — Das bei der Katalyse entweichende Gasgemisch besteht aus fast reinem Wasserstoff und Kohlendioxyd in gleichen Volummengen. Die Volumprocente H_2S in dem Gemische betragen nur ca. 0,02%. — Eine Methode zur elektrolytischen Herst. eines aktiven Rhodiumüberzuges auf Platin wurde ausgearbeitet.

Das Zeitgesetz der Rk. ist kein einfaches. Nach der Formel einer Rk. erster Ordnung berechnet, zeigt die Geschwindigkeitskonstante mit abnehmender Ameisensäurekonzentration einen steigenden Gang. — Der Temperaturkoeffizient der Geschwindigkeit ist über 2 pro 10° Temperaturerhöhung. — Der Einfluß des Rührens auf die gemessene Geschwindigkeit ist sehr gering, was zusammen mit dem vorigen Ergebnis darauf hinweist, daß hier die chemischen Umsetzungen für die totale Geschwindigkeit größtenteils maßgebend sind. — Bei gegebener Ameisensäurekonzentration verursacht Natriumformiatzusatz eine Beschleunigung, in alkal. Lsg. findet jedoch überhaupt kein Zerfall der Ameisensäure statt. — Bei gegebener Salzkonzentration verursacht Ameisensäurezusatz eine Verminderung der nach der ersten Ord-

nung berechneten Geschwindigkeitskonstanten. — Verdünnung der wss. Ameisensäure oder eines Gemisches von wss. Ameisensäure und Natriumformiat verursacht eine Erhöhung der Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung, und zwar erhält man, wenn man den Logarithmus der Geschwindigkeitskonstante (k) als Funktion des Logarithmus der Konzentration (C) aufträgt, eine gerade Linie. — Adsorptionsverss. zeigen, daß die Beschleunigung durch Salzzusatz auf eine Vermehrung der Adsorption nicht zurückzuführen ist. — Zusatz von Salzsäure zur wss. Ameisensäure verursacht eine Verzögerung, was darauf hinweist, daß die Beschleunigung durch Formiatzusatz auf eine Verminderung der H-Ionenkonzentration zurückzuführen ist. — Zunehmende Konzentration des Ameisensäuregemisches macht eine mit aktivem Rhodium, sowie auch eine mit inaktivem Rhodium überzogene Platinelektrode unedler. Änderungen der äußeren Bedingungen, welche die Katalyse heftiger machen, erhöhen auch den unedlen Charakter dieser Elektrode. Es handelt sich vermutlich um die EMK. der Wasserstoffbeladung. (Ztschr. f. physik. Ch. 81. 385—416. 10/12. [11/9.] 1912. Lab. f. physik. Chem. u. Elektrochem. d. Eidgen. Techn. Hochschule Zürich.) BLOCH.

Anorganische Chemie.

A. H. W. Aten, *Über eine neue Modifikation des Schwefels*. Nach ARONSTEIN u. MEIHZUIZEN (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 98. 1) ist eine Lsg. von Schwefel in Schwefelchlorür, welche bei einer bestimmten Temp. an Schwefel gesättigt ist, nicht mehr gesättigt, nachdem dieselbe auf 170° erwärmt worden ist. Eine bei 20° gesättigte Lsg. kann nach Erhitzen auf 170° noch etwa ebensoviel Schwefel aufnehmen, als ursprünglich gel. war (vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 54. 88; C. 1906. I. 524). Aus der Arbeit von ROTINJANZ (Ztschr. f. physik. Ch. 62. 609; C. 1908. II. 381) geht hervor, daß die Viscositätsänderungen des fl. Schwefels bei Jodzusatz sich nicht durch die einfache Annahme deuten lassen, daß ein Gleichgewicht $S_\lambda \rightleftharpoons S_\mu$ in der Fl. existiert. Verss. zeigen, daß beim Erhitzen von Schwefel in Schwefelchlorür auf 170° der Schwefel, welcher als S_λ vorhanden war, ganz oder zum Teil verschwindet. Er geht also entweder in eine andere Modifikation über oder bildet eine höhere Schwefelverb. mit S_2Cl_2 . Diese Möglichkeiten untersucht der Vf. mit Hilfe des Studiums der *Löslichkeitskurve des rhombischen Schwefels in S-S₂Cl₂-Mischungen*, welche auf eine gegebene Temp. (125, 100, 75 und 50°) erhitzt u. dann auf 25, 0 u. —60° abgekühlt worden sind. Er kommt zum Schluß, daß die Löslichkeitserhöhung nicht durch eine Verb., auch nicht durch eine Umwandlung in S_μ , sondern durch eine andere Modifikation des Schwefels verursacht werden muß. Wenn dieser Schluß richtig ist, so muß sich die B. dieser Schwefelmodifikation auch bei einer Zus. von 100 Atom-% S (bei Abwesenheit von Schwefelchlorür) zu erkennen geben. Das scheint auch tatsächlich der Fall zu sein, denn wenn Schwefel auf 125° erwärmt, schnell gekühlt u. zur Best. der Löslichkeit in Chlorschwefel gebracht wird, so zeigt sich, daß die Löslichkeit merklich höher ist als diejenige von nicht erhitztem rhombischen Schwefel war. Die vorläufige Best. des Mol.-Gew. der neuen Modifikation durch Gefrierpunktniedrigung des Schwefels in Chlorschwefellsgg. nach Erwärmen auf 100° ergab etwa $S_{5.5}$. Verss., die neue Modifikation darzustellen, führten bisher zu keinem Erfolg.

Aus den Einzelheiten ist hervorzuheben: Die Löslichkeit von S_μ bei Zimmertemp. ist sehr klein. Nichterwärmte, bei 0° gesättigte Lsgg. von S_λ in S_2Cl_2 enthalten 36,1 Atom-% S, die Zus. der Lsg. nach Erwärmen auf 100° ist 55,7 Atom-

prozent S, wenn die ursprüngliche Mischung 49,8 Atom-% S enthält. Das Gleichgewicht bei 100° ist in 1½ Stdn., bei 170° in etwa 3 Sek. erreicht. Die Löslichkeitszunahme beim Übergang von 50 auf 125° ist gering im Vergleich mit dem Löslichkeitsunterschied der nicht erwärmten und der auf 50° erwärmten Mischung, besonders bei niedrigem Schwefelgehalt; daraus wird wahrscheinlich, daß sich bei 50° schon die größte Menge der neuen Modifikation gebildet hat. Der F. einer Mischung von 74 Atom-% S, welche auf 100° erwärmt worden ist, beträgt 25°, der F. einer Mischung von 60% 0°, und der F. einer Mischung von 35 Atom-% —60°. (Ztschr. f. physik. Ch. 81. 257—80. 22/11. [9/8.] 1912. Chem. Lab. Univ. Amsterdam.) BLOCH.

F. Richarz, *Zweite Abwehr an Herrn Bornemann* (vgl. S. 214). Die Angriffe BORNEMANN'S werden scharf zurückgewiesen. Vf. hebt nochmals hervor, daß sowohl die *anodische B. von H₂O₂*, wie die *kathodische B.* beim sogenannten Reststrom von ihm entdeckt wurden. (Ztschr. f. anorg. Ch. 78. 269—72. 5/11. [14/9.] 1912.) SACKUR.

E. Cardoso und A. F. O. Germann, *Kritische Konstanten des Chlorwasserstoffs*. (Journ. de Chim. physique 10. 517—19. — C. 1912. II. 667.) MEYER.

C. Drucker, M. Tarle und L. Gomez, *Die Beweglichkeit des Bromions in Wasser*. Im Anschluß an frühere Messungen von DRUCKER (Ztschr. f. Elektrochem. 18. 562; C. 1912. II. 482), in welchen die Leitfähigkeit des *Tribenzylmethylammoniumbromids* bestimmt wurde, wurde nunmehr die *Überföhrungszahl* dieses Salzes in verd. Lsg. bestimmt. Es ergab sich für das Anion 0,775 und daraus die Beweglichkeit des Br⁻-Ions (18°) 65,5, also wesentlich niedriger, als KOHLRAUSCH aus der Grenzleitfähigkeit des KBr berechnet hatte (67,0). Die Differenz ist nur schwierig zu erklären; möglicherweise beruht sie darauf, daß die Messungen KOHLRAUSCH'S in den verdünntesten Lsgg. unsicher sind, weil die Verunreinigungen des benutzten W. nur schwer in ihrer Wrkg. abzuschätzen sind. Nimmt man den von den Vf. neu bestimmten Wert als richtig an, so erhält man für die Grenzleitfähigkeit von KBr 129,8. Berechnet man die Dissoziationsgrade dieses Salzes mit diesem neuen Werte, so zeigt sich in Lsgg. < 0,01-n. eine ausgezeichnete Konstanz der Dissoziationskonstante, und diese ergibt sich zu 0,2, in Übereinstimmung mit der Tatsache, daß alle starken Elektrolyte, die dem Massenwirkungsgesetz gehorchen, eine Dissoziationskonstante zwischen 0,1 und 0,2 besitzen. (Ztschr. f. Elektrochem. 19. 8—11. 1/1. 1913. [8/10. 1912]. Leipzig u. Charkow.) SACKUR.

R. Kremann und R. Schoulz, *Beiträge zur Kenntnis der Polyjodide*. 2. Mitteilung. *Die periodischen Erscheinungen bei der Elektrolyse von Alkalijodidlösungen*. (Forts. von S. 8.) Vf. nahmen mit dem von KÜSTER modifizierten OSTWALD'Schen Chemographen die Stromstärkekurven bei der *Elektrolyse der Lösungen von Jodkalium, Ammoniumjodid, Rubidiumjodid, Caesiumjodid, Natriumjodid, Lithiumjodid* auf. In dem Maße, wie die Neigung der Alkalijodide zur B. von Polyjodiden zunimmt, nimmt auch die Neigung zum Auftreten periodischer Erscheinungen bei der Elektrolyse („*schwingende Jodelektrode*“) zu, und zwar wurden bei den Rb- u. Cs-Lsgg. deutliche periodische Erscheinungen, bei NH₄- und K-Lsgg. nur schwache, bei den übrigen keine beobachtet. (Monatshefte f. Chemie 33. 1291—1304. 2/12. [4/7.*] 1912. Graz. Chem. Inst. der Univ.) GROSCHUFF.

E. Cardoso und Fräulein A. Giltay, *Kritische Konstanten des Ammoniaks*. (Journ. de Chim. physique 10. 514—16. — C. 1912. II. 667.) MEYER.

Karl Scheel und Wilhelm Heuse, *Die spezifische Wärme von Helium und einigen Gasen zwischen +20 und -180°*. Die Verss. sind als unmittelbare Fortsetzung der Best. der spezifischen Wärme der Luft aufzufassen (Ann. der Physik [4] 37. 79; C. 1912. I. 397.) Die Apparatur wurde nur insoweit geändert, daß die früher offene Gaszirkulation in eine geschlossene umgebaut wurde, so daß die ganze Messung mit nur 5 l Gas ausgeführt werden konnte. Die erhaltenen Zahlen für die spezifische Wärmen der Gase wurden mittels der D. BERTHELOTSchen Zustandsgleichung auf den idealen Gaszustand korrigiert und so folgende Tabelle erhalten:

Helium		Stickstoff		Kohlenoxyd	
t°	C_v	t°	C_v	t°	C_v
+18	3,008	+20	4,984	+18	5,006
-180	2,949	-181	4,733	-180	4,758
Wasserstoff		Sauerstoff		Luft (CO ₂ -frei)	
t°	C_v	t°	C_v	t°	C_v
+16	4,875	+20	4,985	+20	4,968
-76	4,379	-76	4,83	-76	5,01
-181	3,335	-181	4,91	-181	4,86

Die Werte für Wasserstoff stimmen gut mit den Verss. EUCKENS überein (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1912. 191; C. 1912. I. 775), die Werte für Luft, Sauerstoff u. Wasserstoff ebenso bei Zimmertemp. mit den besten bisher bekannten Werten. Stickstoff und Kohlenoxyd zeigen eine bemerkenswerte Abnahme bei tiefen Temp. Die Genauigkeit der Messung beträgt bei 20° 0,1%, bei -180° 0,5%. (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1913. 44-48. [9/1.*] Physik. Techn. Reichsanstalt.) SACKUR.

E. B. Wolff, *Die sogenannte Forcierkrankheit der Metalle*. Nach COHEN kann man deformierte, instabile Metalle durch Ätzen in stabile umwandeln (Ztschr. f. physik. Ch. 71. 3; C. 1909. II. 2127). Der Vf. wendet sich ausführlich gegen diese Anschauung und führt eine Reihe von Verss. an, die geeignet sind, dieselben zu widerlegen. Im allgemeinen zeigen geätzte Metalloberflächen dieselbe Struktur wie vor dem Ätzen. Auch die Abnahme, daß stabiles Metall das instabile deformierte infizieren kann, entspricht nicht den Tatsachen. (Ztschr. f. Elektrochem. 19. 19-23. 1/1. 1913. [12/11. 1912.] Amsterdam.) SACKUR.

Ernst Cohen, *Anmerkung zu obiger Mitteilung über die Forcierkrankheit*. (Vgl. vorst. Referat.) Die negativen Erfolge von WOLFF beruhen auf der benutzten Versuchstechnik. Die Resultate des Vf. sind auch von anderer Seite bestätigt worden. (Ztschr. f. Elektrochem. 19. 23. 1/1. 1913. [12/11. 1912.] Utrecht. VAN'T HOFF-Lab.) SACKUR.

N. Orlow, *Über die Darstellung und einige Eigenschaften des Scandiumplatin-cyanürs*. Zur Reindarst. von Scandiumverb. benutzte Vf. Wolframit von Zinnwald. Feines Wolframitpulver wird mit Salz- und Salpetersäure wiederholt eingedampft, mit W. ausgezogen und die Lsg. mit neutralem Kaliumoxalat gefällt; der Nd. wird gewaschen, getrocknet, gegläht und darauf mit w. HCl behandelt zwecks Lsg. der Oxyde des Mn, Fe, Ca, Pb und der seltenen Elemente; die Lsg. wird eingedampft, der Rest mit W. extrahiert und die Lsg. mit Na₂S₂O₂ beim Kochen gefällt; der Nd., enthaltend Verb. von Sc, Th, Pb usw., wird in HCl gel., die Lsg. eingedampft und wie oben nochmals mit Na₂S₂O₂ gefällt. Die gefällten Hyposulfite des Sc und Th werden in HNO₃ heiß gel. und nach R. J. MEYER voneinander getrennt. Das erhaltene Scandiumoxyd wurde in wasserfreies Scan-

diumsulfat übergeführt; 1 Tl. davon wird in W. gel., mit der Lsg. von 4 Tln. $\text{BaPt}(\text{CN})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ versetzt und die filtrierte Lsg. eingengt und stehen gelassen, wobei langsam sich gelbe Krystalle des *Scandiumplatinocyanürs* ausscheiden; die gelben Krystalle werden beim Trocknen an der Luft rot; beim Erhitzen der trockenen roten Modifikation entsteht wieder die gelbe, die beim Abkühlen wieder rot wird.

Die gelbe Modifikation hat die Zus. $\text{Sc}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, die rote $\text{Sc}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]_3 \cdot 21\text{H}_2\text{O}$.

Der Gehalt des benutzten Wolframits an einigen Erden war folgender: 0,03 bis 0,04% Scandiumoxyd, Spuren von Erbinerden und Yttrium, 0,10% Didymoxyd und 0,09% Ceriumoxyd. (Chem.-Ztg. 36. 1407—8.) FRÖHLICH.

O. Dony-Henault, *Über die Verwendung der Widerstände des gekörnten metallischen Chroms für das elektrische Erhitzen*. Vf. ersetzt bei den Öfen mit metallischem Widerstand das teure Pt durch gekörntes Cr und erzielt hierdurch bei mäßigem Stromverbrauch Temp. bis zu 2000°. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 66—68. [6/1.*].) DÜSTERBEHN.

Horace G. Byers und Floyd T. Voris, *Passivität von Eisen unter den Bedingungen des Dampfkessels*. Von einigen Seiten ist behauptet worden, daß Zusatz von Chromaten und einigen anderen Stoffen zum W. den Dampfkessel schützen, von anderer Seite ist das bestritten worden. Vf. finden bei ihrer Unters., daß Eisen als Anode durch Bichromatlgg. von geringer Konzentration bis herunter zu 0,125% passiv gemacht wird, und daß es, selbst wenn der anodische Strom sehr schwach ist, bei Temp. zwischen Zimmer- u. Dampfkesseltemp. passiv bleibt. In Ggw. von mäßigen Mengen Kochsalz ist die Konzentration von Bichromat, welche nötig ist, um den passiven Zustand zu erhalten, bei Zimmertemp. angenähert 40-mal so groß, bei 93° 25-mal, bei 125—150° wieder 40-mal so groß als die Kochsalzmenge. Eine Erklärung kann für diese Tatsache nicht gegeben werden. In Ggw. von Natriumsulfat mäßiger Konzentration ist eine gleichgroße Konzentration an Bichromat hinreichend, um die Passivität der Anode zu verbürgen; es genügt aber gewöhnlich eine geringere Menge selbst bei Temp. bis zu 150°. Die Ggw. von Carbonaten u. Bicarbonaten scheint die vom Bichromat hervorgebrachte Passivität des Eisens nicht zu beeinflussen. Nach dem Ergebnis dieser Unters. wäre also der Dampfkessel zweckmäßig mit einer entsprechenden Bichromatlg. zu beschicken. (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 1368—79. Okt. [10/8.] 1912. Bagley Hall, Univ. of Washington.) LEIMBACH.

A. Smits, *Über das System Eisen-Kohlenstoff. III.* (Vgl. Ztschr. f. Elektrochem. 18. 362. 816; C. 1912. II. 179. 2033.) Vf. antwortet auf die Polemik von RUFF (Ztschr. f. Elektrochem. 18. 761; C. 1912. II. 2033) u. gibt eine eingehende theoretische Diskussion der Resultate von WITTORF (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 1613; C. 1912. I. 1091). (Ztschr. f. Elektrochem. 18. 1081—86. 1/12. [29/9.] 1912. Amsterdam. Anorg.-Chem. Lab. der Univ.) GROSCHUFF.

P. Askenasy und E. L. Renyi, *Über das Auftreten von Stickoxyden beim Erhitzen von Braunstein im Luftstrom*. Nach älteren Beobachtungen sollen beim Erhitzen von Braunstein an der Luft Stickoxyde entstehen. Dies wurde von den Vf. durch zahlreiche qualitative und quantitative Verss. nachgeprüft, und zwar mit folgendem Ergebnis: Tatsächlich wurde gefunden, daß sowohl technischer wie natürlicher Braunstein beim Erhitzen gewisse, allerdings minimale Mengen Stickoxyde abgibt, aber nicht mehr als maximal 0,2 mg NO auf 10 g Substanz. Mehrstündiges

Erhitzen führt bei jeder Temp. zu einer Erschöpfung, die durch Anwendung höherer Temp. wieder behoben wird. Der ausgetriebene N stammt jedoch nicht aus der Luft, sondern aus dem Braunstein selbst. Das aus reinem KMnO_4 durch Erhitzen erhaltene Präparat, das Manganat und Braunstein enthält, gibt beim Erhitzen an der Luft keine Stickoxyde.

Zur Best. der sehr geringen im Braunstein enthaltenen N-Mengen wurde die KJELDAHLsche Methode mit der colorimetrischen Absorption des NH_3 in NESSLER'schem Reagens kombiniert. (Ztschr. f. Elektrochem. 19. 23—32. 1/1. 1913. [Juli 1912.] Karlsruhe i. B. Inst. f. Physik. Chem. u. Elektrochem. Techn. Hochschule.) SACKUR.

W. Ipatjew und B. Zwjagin, *Über die Verdrängung der Metalle aus den wässerigen Lösungen ihrer Salze durch Wasserstoff bei hohen Temperaturen und Drucken*. IV. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 44. 1712—15. — C. 1913. I. 146.) FRÖHLICH.

Arrigo Mazzucchelli und Olga Greco d'Alceo, *Studien über Salze des Urans*. Vff. haben in Fortsetzung früherer Unterss. über Komplexe zwischen Uranylsalzen und Uranperoxyd (vgl. MAZZUCHELLI, BIMBI, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 16. II. 576—84; C. 1908. I. 218) ganz allgemein die Fähigkeit der Uranylsalze zur Komplexbildung studiert. Als Kriterien für das Vorhandensein eines Komplexsalzes geben Vff. die folgenden an. Der einfachste Fall ist der, daß der Komplex viel weniger l. ist als die einzelnen Komponenten, so daß sich das Komplexsalz abscheidet. Ist im Gegenteil das Komplexsalz sl., so kann man aus der abnormen Löslichkeit der Komponenten (besonders wenn die eine derselben wl. ist) einen Schluß auf die Komplexbildung ziehen. Den gleichen Schluß erlaubt ferner die anormale Verteilung des Metallsalzes zwischen der wss. Lsg. und einem anderen sich nicht mischenden Lösungsmittel. Versagen alle diese Anhaltspunkte, so darf man doch noch nicht auf völlige Abwesenheit einer komplexen Verb. rechnen, allerdings kann man annehmen, daß in diesem Falle die Stabilität des eventuell vorhandenen Komplexes sehr klein ist. Nach diesen Kriterien haben Vff. die verschiedenen Verbb. durchgeprüft und haben praktisch keine Additionsfähigkeit festgestellt bei *Uranylinitrat* gegenüber von Quecksilbercyanid, Harnstoff u. Thioharnstoff, ferner bei *Uranylloxalat* gegenüber von Harnstoff und Hexamethylentetramin, sowie bei *Uranylpyrophosphat*, -malonat und dem komplexen *Natriumuranylsuccinat* gegenüber von Hexamethylendiamin, Anilin und Pyridin. Demnach scheint also das Uranyl mit N-haltigen Verbb. keine komplexen Salze zu bilden. Sodann haben Vff. das Verhalten der Aminosäuren, und zwar *Aminoessigsäure*, *Asparaginsäure*, *Aminobenzoesäure* u. *Sulfanilsäure*, studiert. Beim Digerieren einer konz. Lsg. des Glykokolls mit Uranylhydrat, bezw. Kaliumpyrouranat trat keine Veränderung ein. Doppelte Umsetzung zwischen Uranylsulfat und aminoessigsäurem Barium lieferte einen Nd., der alles Uran als basisches Salz enthielt. Komplexbildung war also nicht eingetreten. *Asparaginsäure* lieferte bei doppelter Umsetzung eine Verb. $\text{UO}_2(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_4\text{N})_2 + 3\text{H}_2\text{O}$, gelbgrünliche Flocken, wl. in W., unl. in asparaginsäurem Alkali. Wird beim Kochen mit W. partiell hydrolysiert, da die Zus. des entstandenen Prod. in der Mitte steht zwischen dem Ausgangskörper und einem Salz $\text{UO}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_5\text{O}_4\text{N}$. Die mit Soda neutralisierte Lsg. der *Aminobenzoesäure* gibt mit Uranylinitrat einen flockigen, gelbgrünlichen Nd., $\text{UO}_2(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3\text{N})_2 + 4\text{H}_2\text{O}$, der durch Digerieren in der Wärme sandig-krystallin wird. Das Prod. war augenscheinlich etwas verwittert. Das *sulfanilsäure* Natrium gibt in der Kälte mit Uranylinitrat keinen Nd. Beim Konzentrieren der Lsg. auf dem Wasserbade scheidet sich ein orangegelbes, sandiges Pulver von der Zus. $\text{UO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_7\text{O}_3\text{NS} + \text{H}_2\text{O}$ ab, das der Art seiner B. nach mehr ein basisches Salz als ein Komplexsalz zu sein scheint. Digeriert man nämlich festes Uranylhydrat mit Sulfanilsäure, so nimmt dasselbe,

ohne sich zu lösen, eine etwas lebhaftere Färbung an, und man erhält das normale Salz $\text{UO}_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{NS})_2$. Demnach haben auch diese Unterss. die geringe Neigung des Uranyls, komplexe Salze vom Typus des Co, Ni etc. zu bilden, bestätigt.

Bei Ausdehnung der Unterss. auf die *Uranosalze* wurden von vornherein solche Salze ausgeschieden, welche wie das Chlorid bereits durch W. zers. werden; dagegen erwies sich das Sulfat $\text{U}(\text{SO}_4)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ als recht beständig. Dasselbe wurde in festem Zustande durch Reduktion des Uranylsulfats mit A., in Lsg. durch elektrolytische Reduktion hergestellt. Die Lsg. gibt mit Pyridin u. Hexamethylentetramin unmittelbar einen Nd. von schwarzem Hydrat, unl. im Überschuß des Reaktives. Analog verhält sich Anilin. Verreibt man dagegen das feste Salz im Mörser mit Anilin oder Pyridin bei Abwesenheit von W., so tritt keine Veränderung ein. Beim Behandeln der Lsg. des Uranosulfats mit einer konz. Lsg. von Oxalsäure erhält man die schon von KOHLSCHÜTTER aus dem Chlorid erhaltene Verb. $2\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_{1/2} \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$, ein graugrünes Pulver, fast unl. in W. Wird diese Verb. im Mörser unter Anilin, bezw. Pyridin verrieben, so wird die Base unter Salzbildung aufgenommen, u. man erhält die Verb. $2\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_{1/2} \cdot \text{CH}_2\text{O}_4 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{N})_2$, bzw. $2\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_{1/2} \cdot \text{CH}_2\text{O}_4 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2)_2$. Setzt man eine wss., alkoh. Lsg. von Uranochlorid u. *Asparaginsäurechlorhydrat* dem Sonnenlicht aus, so erhält man ein hellgrünes Pulver, das aus einem Gemisch von basischem Asparaginat, $\text{UO}(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2\text{N})_2$, und basischem Chlorid, UOCl_2 , besteht. Bei *Aminoessigsäure* erwies sich die Anwendung von Uranochlorid als notwendig. Es wurden so geringe Mengen instabiler brauner, mkr. Krystalle von der Zus. $\text{UO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$ erhalten, deren Menge auch bei verlängerter Belichtung nicht zunahm. Diese Verb. ist wahrscheinlich als innerer Komplex anzusprechen, aber sie wurde von den Vf. nur einmal erhalten. *Uranosuccinat*, $\text{UO} \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. B. analog dem asparingsauren Salz, aber in stark saurer Lsg. Hellgrüner Nd. *Uranomalonat*, $\text{UO} \cdot \text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$. B. aus Na-Malonat und Uranylchlorid in wss., alkoh. Lsg. im Sonnenlicht. Grünes Pulver. Ein Vers., die Verb. durch elektrolytische Reduktion von Natriumuranylmalonat herzustellen, scheiterte, da sich die Poren des Diaphragmas durch einen grünlichen Nd. verstopften (vgl. auch COEHN, Ztschr. f. Elektrochem. 4. 503). Dasselbe trat aber in schwächerem Grade bei Verwendung von *Uranyloxalat* ein. Wurde hier das Diaphragma aus Porzellan durch ein solches aus Pergament ersetzt, so gelang es durch Einengen der Kathodenflüssigkeit, kleine, grünrote, dichroitische Krystalle von der Zus. $\text{U}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_4)_2\text{Na}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ zu isolieren, so daß in diesem einen Falle die B. eines Komplexsalzes sichergestellt sein dürfte. *Uranophthalat*, basisches Salz von der Zus. $\text{UO} \cdot \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$. B. analog der des Succinats. *Uranotrichloracetat*. Beim Belichten einer wss., alkoh. Lsg. von Uranyltrichloracetat scheiden sich fast augenblicklich graugrüne Nadelchen ab von der Zus. $\text{UO}(\text{C}_2\text{O}_3\text{Cl}_2)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 21. II. 620—26. 3/11. [20/10.*] 1912.)

CZENSNY.

L. Michiels, *Über die Radioaktivität der Lösungen von Uransalzen*. Verss. mit Lsgg. von *Kaliumuranylsulfat* und *Uranylnitrat* ergaben, daß bei gleicher D. die Aktivität einer Uransalzlsg. ihrem *Orange*. proportional ist. Es lassen sich also Uransalzlsgg. von bekannter D. leicht zur Herst. von Standardlsgg. für Vergleiche von Aktivitäten verwenden. Ferner ist es möglich, die *Best. des Urans* in einer Lsg. durch Ermittlung ihrer Aktivität auszuführen. Diese Methode ist zwar nicht genauer als die titrimetrische, gestattet aber, das Uran in Lsgg. in Ggw. anderer Metalle zu bestimmen, ohne daß es nötig ist, die letzteren vorher abzutrennen. Voraussetzung ist allerdings, daß außer dem Uran keine anderen radioaktiven Elemente anwesend sind. (Le Radium 9. 432—34. Dez. [10/10.] 1912. Gif (Seine-et-Oise). Lab. de Radioact.)

BUGGE.

Jean Danysz und William Duane, *Über die elektrischen Ladungen der α - und β -Strahlen*. Im wesentlichen schon referiert; vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 500; C. 1912. II. 1526. — Nachgetragen sei, daß aus den numerischen Ergebnissen vorliegender Arbeit geschlossen werden kann, daß das Radium sich in 1850 Jahren um die Hälfte vermindert. (Le Radium 9. 417—21. Dez. [25/11.] 1912. Paris, Faculté des sciences, Lab. CURIE.) BUGGE.

Charles Scott Garrett, *Die Wirkung des Säureradikals auf die Färbungsstärke von Kupfersalzen*. Nach früheren Unterss. ist die Absorption des Lichtes in den verd. Lsgg. der verschiedenen Cu-Salze stets die gleiche, in konz. Lsgg. treten jedoch Abweichungen auf. Zur näheren Unters. der hier waltenden Gesetzmäßigkeiten benutzt der Vf. ein HÜFNER'Sches Spektrophotometer u. mißt die Extinktion verschiedener auch konz. Lsgg. der einzelnen Cu-Salze bei mehreren Wellenlängen im Rot. Bei der Darst. der Versuchsergebnisse konnte er mittels der aus den Leitfähigkeiten bekannten Dissoziationsgrade die Anteile, welche die Ionen und ungespaltene Molekeln für die Absorption liefern, getrennt berechnen und erhielt als das wichtigste Resultat, daß mit steigender Verdünnung auch die Absorption der ungespaltenen Molekeln gleich der der Ionen wird. Hieran knüpft er einige Betrachtungen über den physikalischen Zustand der Lsgg. und wendet sich gegen die Theorie, welche bestimmte Hydrate in Lsgg. annimmt.

Besonderes Interesse bot die Unters. des *Kupferbichromats*, also eines Salzes mit gefärbtem Anion. Es ergab sich, daß die Lage und Stärke der Cu-Absorption durch die Ggw. des Bichromats nicht verändert wird. (Ztschr. f. Elektrochem. 19. 1—7. 1/1. 1913. [6/10. 1912.] Research Lab. of Anorganic Chemistry. Univ. of Liverpool.) SACKUR.

R. Kremann und F. Noss, *Die gegenseitige Löslichkeit von CuCl und FeCl_2 , sowie von CuCl und NaCl und der Umwandlungspunkt $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$* . 1. *System $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} - \text{CuCl} - \text{H}_2\text{O}$ bei $21,5^\circ$* . Die Lsgg. wurden im Thermostaten geschüttelt und analysiert. Löslichkeit von $[\text{CuCl}]$ 1,56 g CuCl; von $[\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 65,10 g FeCl_2 ; von $[\text{CuCl} + \text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 23,20 g CuCl u. 73,20 g FeCl_2 in 100 g W. Andere Bodenkörper als CuCl u. $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ treten nicht auf. Die Löslichkeit von CuCl wird durch Zusatz von FeCl_2 u. ebenso die von FeCl_2 durch CuCl erhöht. — 2. *System $\text{NaCl} - \text{CuCl} - \text{H}_2\text{O}$ bei $26,5^\circ$* . Auch hier treten keine neuen Bodenkörper auf. Die Löslichkeit von CuCl wird durch Zusatz von NaCl und ebenso die von NaCl durch CuCl gesteigert. Löslichkeit von $[\text{CuCl}]$ 1,55 g CuCl; von $[\text{NaCl} + \text{CuCl}]$ 41,70 g CuCl und 56,80 g NaCl in 100 g W. — 3. *Umwandlungspunkt $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$* . Durch Aufnahme einer Abkühlungskurve bei gleichzeitigem Impfen erhielten Vf. einen Haltepunkt bei $65,2^\circ$. Mit den Löslichkeitsbestst. von ETARD ist diese Temp. nicht im Widerspruch; die von MEYERHOFFER (LANDOLT-BORNSTEIN, Tabellen) extrapolierte Temp. ist zu hoch. Kochpunkt der an $[\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ gesättigten Lsg. $117,5^\circ$. (Monatshefte f. Chem. 33. 1205—15. 2/12. [20/6.*] 1912. Graz. Chem. Inst. der Univ.) GROSCHUFF.

H. Copaux, *Über die Basizität der Wolframsäuren*. (Vgl. Ann. Chim. et Phys. [8] 25. 22; C. 1912. II. 230.) Die wahre Basizität der komplexen Wolfram- oder Molybdänsäuren ist im allgemeinen die, welche ihren l. Salzen, d. h. denjenigen, welche man z. B. durch Sättigen mit einem Erdalkalicarbonat erhält, entspricht. Um diese Auffassung zu stützen, hat Vf. die molekulare Leitfähigkeit der was. Lsgg. verschiedener Konzentration bestimmt. Aus den erhaltenen Werten u. der Form der aus diesen konstruierten Kurven ergibt sich folgendes: 1. Die Silicowolframsäure, $[\text{Si}(\text{W}_2\text{O}_7)_3]\text{H}_4\text{H}_4 + 29\text{H}_2\text{O}$, ist eine gegen W. nahezu unempfindliche, XVII. 1.

vierbasische, starke S. Das Gleiche gilt für die isomere Wolframkieselsäure und die isomorphe Silicomolybdänsäure. 2. Die Borwolframsäure, $[B(W_2O_7)_6]H_4H_4 + 29H_2O$, ist fünfbasisch. 3. Die Metawolframsäure, $[H_2(W_2O_7)_6]H_6H_4 + 22H_2O$, ist sechsbasisch, indessen zeigt die Kurve, daß sie in starker Verdünnung bereits merklich hydrolysiert ist. 4. Die Phosphorwolframsäure, $[P(W_2O_7)_6]H_3H_4 + 27H_2O$, ist in wss. Lsg. stark hydrolysiert. Nach der Zus. der gewöhnlichen Salze und in Analogie mit den übrigen SS. ist sie sicher dreibasisch, indessen zeigt die Kurve diese Basizität nicht an, sondern scheint mit Überspringung der Basizität 4 eine fünf-fache als Grenzwert anzudeuten. Die isomorphe Phosphormolybdänsäure ist gleichfalls dreibasisch und hydrolysiert, doch deutet die Kurve eine vierbasische S. an. In Wirklichkeit dürfte die S. durch das W. in 2 zweibasische SS. gespalten worden sein, jedoch gelang es nicht, diese zu isolieren.

In der Hoffnung, in den von PÉCHARD (Ann. Chim. et Phys. [6] 22. 226) beschriebenen Phosphorwolframsäuren mit 10, 8 und 6 Mol. W die Spaltungsprodd. der gewöhnlichen S. mit 12 Mol. W feststellen zu können, hat Vf. diese SS. darzustellen versucht, aber in allen Fällen die gewöhnliche Säure, $[P(W_2O_7)_6]H_3H_4 + 29H_2O$, erhalten. — Die in den obigen Formeln mit H_4 bezeichnete Ergänzungsfunktion, welche nur durch Quecksilberoxydul, Guanidinoxid und bisweilen auch durch Silberoxyd abgesättigt werden kann, beeinflußt die Leitfähigkeit nicht und verhält sich in dieser Beziehung wie die Alkoholgruppe der organischen Oxyssäuren. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 71—75. [6/1.*]) DÜSTERBEHN.

Wilhelm Prandtl, *Über Heteropolysäuren, welche Vanadinsäure enthalten. II.* (Vgl. Ztschr. f. anorg. Ch. 73. 223; C. 1912. I. 641.) Die Betrachtungsweise von MIOLATI u. ROSENHEIM läßt sich vielleicht auf die von einfach konstituierten SS., wie H_3PO_4 , H_6TeO_6 etc., abgeleiteten Heteropolysäuren anwenden, deren Zentralatom auch das Zentralatom im Heteropolysalz bildet; Schwierigkeiten bereitet sie aber bei ihrer Anwendung auf Verbb., die sich von einem mehrkernigen Zentrum, wie der Hexavanadinsäure $H_4V_6O_{17}$, ableiten, ferner scheint sie selbst bei Derivaten einfacher SS. nicht allgemein anwendbar zu sein. Die Basizität der Verbb. $Na_2SnO_3 \cdot 4Na_3VO_4 \cdot 48H_2O$, $Na_2SnO_3 \cdot 6Na_3VO_4 \cdot 8H_2O$ etc. (PRANDTL, ROSENTHAL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2125; C. 1907. II. 212) ist z. B. weit höher, als sie nach MIOLATI-ROSENHEIM sein dürfte. — Die heteropolysauren Salze erleiden beim Lösen in W. meist weitgehende Veränderungen; elektrolytische Dissoziation, hydrolytische Spaltung, B. von Kolloiden treten oft nebeneinander auf, jede dieser Erscheinungen in unbekanntem Grade, so daß physikalisch-chemische Methoden, Best. des Leitvermögens oder Neutralisationskurven entweder versagen oder kein eindeutiges Resultat liefern. Auch Unterss. über die Wasserdampf-tension oder den Wasser-verlust heteropolysaurer Verbb. bei steigender Temp. liefern keine eindeutigen Aufschlüsse; z. B. ist es nicht ausgeschlossen, daß eine hochkomplexe Verb. neben Bestandteilen mit festgebundenem Krystallwasser solche mit locker gebundenem Konstitutionswasser enthält.

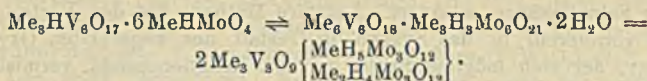
Verbb., welche Vanadinsäure und Molybdänsäure enthalten. Wie in den Vanadinsäureselenigsäureverbb. (l. c.) ist sehr wahrscheinlich auch in den Vanadinsäuremolybdänsäureverbb. Hexavanadinsäure enthalten, wenn dies nach der Bildungsweise einer Verb. überhaupt möglich ist. Die Umformung der alten empirischen Formeln in Hexavanadatformeln ergab, daß die meisten u. gerade die am besten charakterisierten Verbb. sich als Additionsprodd. von 4 oder 6 Mol. Molybdat an 1 Mol. Hexavanadat darstellen. — Vanadinsäuremolybdänsäureverbb. entstehen, wenn Paramolybdate und Metavanadate zusammentreffen, bei der Einw. von Molybdäntrioxyd auf Vanadate oder von Vanadinpentoxyd auf Molybdate,

terner, wenn man V_2O_5 und MoO_3 in bestimmtem Verhältnis in Alkalilauge löst und die Lsg. mit einer geeigneten, nicht zur Komplexbildung neigenden S., z. B. Essig- oder Salpetersäure, ansäuert. Letztere Methode hat den Vorteil, daß nicht schon von vornherein in das System in Gestalt des zugesetzten Oxyds ein wl. Stoff gelangt, der sich möglicherweise mit wl. Reaktionsprodd. vermischt. — Die farblosen Vanadatlsgg. färben sich bei Zusatz von Essigsäure gelbrot und liefern mehr oder weniger saure Salze der Hexavanadinsäure, meist $Me_3HV_6O_{17} \cdot xH_2O$. Eine Lsg. von Ammoniummolybdat lieferte mit verd. Essigsäure das gewöhnliche, sog. Ammoniumparamolybdat, bei reichlichem Essigsäurezusatz stärker saure Salze, z. B. $(NH_4)_3H_2Mo_3O_{21} \cdot 2,4$ oder $10H_2O$. Aus dem Verhalten der Alkalimolybdate gegen Essigsäure und Vanadate folgt, daß Ammoniumparamolybdat, $3(NH_4)_2O \cdot 7MoO_3 \cdot 4H_2O$, eine Verb. von 1 Mol. Diammoniumtrimolybdat mit 4 Mol. Ammoniumhydromonomolybdat darstellt: $(NH_4)_4H_4Mo_3O_{12} \cdot 4NH_4HMoO_4$. Läßt man steigende Mengen von SS. (HCl, HNO_3 , Essigsäure) darauf einwirken, so wird den Monomolybdatmolekülen NH_3 entzogen, sie lösen sich ab und polymerisieren sich zu Trimolybdat; dem Diammoniumtrimolybdat kann dann noch weiter Basis entzogen werden; die bei starkem Ansäuern von Ammoniummolybdatlsgg. erhaltenen Verbb. (s. o.) sind z. B. äquimolekulare Gemenge oder Verbb. von $(NH_4)_2H_4Mo_3O_{12} + (NH_4)H_2Mo_3O_{12} + xH_2O$; einige Beobachtungen lassen auch schließen, daß sich 2 Mol. solcher stark sauren Trimolybdate unter Wasseraustritt zu 1 Mol. Hexamolybdat, $(NH_4)_3HMo_3O_{20}$, vereinigen.

Die vanadinmolybdänsäuren Salze scheiden sich deutlich in rein weiße oder schwach gelbliche, ll. Salze vom Typus $3Me_2O \cdot 2V_2O_5 \cdot 4MoO_3$ u. in intensiv gelbe, in W. schwerer l. Verbb. der Zus. $5Me_2O \cdot 2V_2O_5 \cdot 12MoO_3$. Nach den Resultaten des Vfs. sind alle gut charakterisierten Vanadinmolybdänsäureverbb. Vereinigungen von Hexavanadat entweder mit saurem Monomolybdat oder mit Trimolybdat. Im allgemeinen werden 6 Mol. Trimolybdat angelagert, während die Zahl der koordinierten Monomolybdatmoleküle anscheinend zwischen 4 u. 6 schwanken kann. Ein Hexavanadatmolekül kann aber auch Mono- u. Trimolybdatmoleküle gleichzeitig anlagern; es entstehen dann Verbb., in denen das Verhältnis zwischen 3 : 6 u. 3 : 18 liegende Werte annimmt, z. B. wurden wiederholt Verbb. erhalten, die V_2O_5 und MoO_3 im Verhältnis 3 : 8 oder 3 : 10 enthielten. — Die weißen, ll. Salze vom Typus $Me_3HV_6O_{17} \cdot 4-6MeHMoO_4 \cdot xH_2O$ erhält man, wenn man V_2O_5 und MoO_3 im entsprechenden Verhältnis enthaltende alkal. Lsgg. mit Essig- oder Salpetersäure schwach ansäuert u. kristallisieren läßt; aus dem Paramolybdatkomplex $Me_3H_4Mo_3O_{12} \cdot 4MeHMoO_4$ wird das Trimolybdat gewissermaßen durch Hexavanadat verdrängt. Bei starkem Ansäuern gehen die Paramolybdatkomplexe in Trimolybdat über, welches sich bei Ggw. einer entsprechenden Menge Hexavanadat an dieses anlagert unter B. der gelben Verb. $Me_3HV_6O_{17} \cdot 6MeH_4Mo_3O_{12} \cdot xH_2O$. Aus mäßig angesäuerten Lsgg. erhält man Komplexe, die Monomolybdat und Trimolybdat gleichzeitig enthalten, oder auf Grund der verschiedenen Löslichkeit trennbare Gemische von gelben und weißen Salzen. Durch Einw. von SS. oder Kochen mit MoO_3 gehen die weißen Salze in gelbe über und umgekehrt diese durch mäßige Einw. von Alkalihydroxyden in weiße.

Anscheinend ist die Basis nicht starr an den Hexavanadatkomplex einerseits, und an die Molybdatreste andererseits gebunden, sondern sie vermag sich zwischen beiden zu bewegen. Durch Aufnahme von Basis geht das rotgelbe Hexavanadat in farbloses Metavanadat über. Innerhalb des komplexen Vanadatmolybdatmoleküls findet der Übergang des Hexavanadats in Metavanadat anscheinend bei der Kristallisation der Verbb. $Me_3HV_6O_{17} \cdot 6MeHMoO_4$, wenn sich aus gelben Lsgg. ein farbloses Salz abscheidet; das Hexavanadat geht auf Kosten des Molybdats in Metavanadat über, das Monomolybdat gleichzeitig in Trimolybdat. Beim Lösen

verläuft die Rk. umgekehrt, und in der gelben Lsg. herrscht ein von Temp. und Konzentration abhängiges Gleichgewicht:



Ähnliche Vorgänge spielen sich auch beim Krystallisieren u. Lösen der gelben Verb. ab. — Bei Vers. zur Darst. der in der Literatur beschriebenen Stoffe, deren Zus. sich nicht mit der Auffassung des Vfs. in Einklang bringen läßt, wurden stets negative Resultate erhalten; alle derartigen Stoffe scheinen Gemische oder Zufallsprodd. zu sein.

Spezieller Teil. Experimentell bearbeitet mit **Siegmund Perkowski**. 1. Verbindungen, die Hexavanadat und Monomolybdat enthalten. Diese Verb. sind meist nach dem Typus $\text{Me}_3\text{HV}_6\text{O}_{17} \cdot 6\text{MeHMoO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ zusammengesetzt, krystallisieren in farblosen, in W. mit gelber Farbe sll. Nadeln; beim Kochen werden die Lsgg. infolge Hydrolyse gelbrot. — $\text{K}_3\text{HV}_6\text{O}_{17} \cdot 6\text{KHM}_3\text{O}_4 \cdot 7, 8$ oder $10\text{H}_2\text{O}$, aus Lsgg. von 3 Mol. V_2O_5 und 6–8 Mol. MoO_3 in KOH beim schwachen Ansäuern mit Essigsäure; weiße oder gelblichweiße Nadeln. — Aus einer Lsg. von 5 g V_2O_5 und 5 g MoO_3 in KOH wurde mit verd. Essigsäure das gegen Essigsäure sehr empfindliche Neutralsalz $\text{KV}_6\text{O}_{18} \cdot \text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_9 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ oder $\text{K}_3\text{V}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_9 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ erhalten; blaßgelbe Nadeln. — $\text{Na}_4\text{V}_6\text{O}_{17} \cdot 6\text{NaHM}_3\text{O}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, feines, gelbes Pulver. Aus Lsgg. von 3 Mol. V_2O_5 u. 4 Mol. MoO_3 in NaOH oder KOH krystallisieren nach dem Ansäuern mit Essigsäure zuerst gelbrote, s. Vanadate oder Gemische von solchen mit gelben Nadeln aus. — $(\text{NH}_4)_3\text{HV}_6\text{O}_{17} \cdot 4\frac{1}{2}\text{NH}_4\text{HM}_3\text{O}_4 \cdot 6$ oder $7\text{H}_2\text{O}$, aus 1 Mol. MoO_3 mit 2 oder 4 Mol. NH_4VO_3 ; sll. Nadeln, geht beim Umkrystallisieren über in $(\text{NH}_4)_3\text{HV}_6\text{O}_{17} \cdot 6\text{NH}_4\text{HM}_3\text{O}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Die k. gesättigte Lsg. gibt mit KCl das Salz $\text{K}_3\text{HV}_6\text{O}_{17} \cdot 6\text{KHM}_3\text{O}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. — $(\text{NH}_4)_3\text{HV}_6\text{O}_{17} \cdot 5\text{NH}_4\text{HM}_3\text{O}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, aus 3 Mol. V_2O_5 und 6 Mol. MoO_3 in sd. verd. NH_3 mit Essigsäure; weiße Nadeln, ll. in W. mit gelber Farbe.

2. Verbindungen, welche Hexavanadat und Trimolybdat enthalten. Diese scheiden sich nach dem Gehalt an Basis in 2 Gruppen: in der einen hat das Verhältnis $\text{V}_2\text{O}_5 : \text{MoO}_3 : \text{Me}_2\text{O}$ den Wert 3 : 18 : $7\frac{1}{2}$, entsprechend $\text{Me}_3\text{HV}_6\text{O}_{17} \cdot 6\text{Me}_2\text{H}_4\text{Mo}_3\text{O}_{12} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, in der anderen 3 : 18 : 9, entsprechend $\text{Me}_6\text{V}_6\text{O}_{18} \cdot 6\text{Me}_2\text{H}_4\text{Mo}_3\text{O}_{12} \cdot n\text{H}_2\text{O}$; die Verb. der ersteren, stärker sauren Gruppe sind intensiv gelb, die der zweiten hellgelb bis blaßgelb. — $(\text{NH}_4)_3\text{HV}_6\text{O}_{17} \cdot 6(\text{NH}_4)_2\text{H}_4\text{Mo}_3\text{O}_{12} \cdot \text{H}_2\text{O}$, aus sd. Ammoniumparamolybdatlsg. mit überschüssigem V_2O_5 ; gelbe Krystalle, wl. in k., ll. in w. W. — $\text{K}_3\text{HV}_6\text{O}_{17} \cdot 6\text{K}_2\text{H}_4\text{Mo}_3\text{O}_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, durchsichtige, gelbe Prismen, in w. W. bedeutend leichter l. als in k.; die orangegelbe Lsg. opalisiert infolge Hydrolyse. Beim Umkrystallisieren erhält man das saurere u. wasserärmere Salz $\text{K}_2\text{H}_2\text{V}_6\text{O}_{17} \cdot 6\text{K}_2\text{H}_4\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ in gelben, durchsichtigen Körnern. — Eine w. Lsg. des Salzes $(\text{NH}_4)_3\text{HV}_6\text{O}_{17} \cdot 6(\text{NH}_4)_2\text{H}_4\text{Mo}_3\text{O}_{12} \cdot \text{H}_2\text{O}$ gibt mit BaCl_2 eine Verb. von Bariumhexavanadat mit Bariumtri- oder -tetramolybdat, $\text{Ba}_2\text{V}_6\text{O}_{17} \cdot 6\text{BaH}_4\text{Mo}_3\text{O}_{12} \cdot 41\text{H}_2\text{O}$ oder $\text{Ba}_2\text{V}_6\text{O}_{17} \cdot \left\{ \begin{array}{l} 4\text{BaH}_4\text{Mo}_3\text{O}_{12} \\ 2\text{Ba}(\text{H}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}) \end{array} \right\} \cdot 34\text{H}_2\text{O}$. — $\text{K}_6\text{V}_6\text{O}_{18} \cdot 6\text{K}_2\text{H}_4\text{Mo}_3\text{O}_{12} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, gelbe Krystalle. — $\text{Na}_6\text{V}_6\text{O}_{18} \cdot 6\text{Na}_2\text{H}_4\text{Mo}_3\text{O}_{12} \cdot 36\text{H}_2\text{O}$, hellgelbe Rhomboeder. — $\text{Ba}_2\text{V}_6\text{O}_{18} \cdot 6\text{BaH}_4\text{Mo}_3\text{O}_{12} + 20\text{H}_2\text{O}$, bezw. $+ 74\text{H}_2\text{O}$, krystallinische, gelbe Ndd., swl. in W., ll. in verd. HCl. — Vers. zur Darst. des Salzes $3\text{K}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ nach **LIEBERT** ergaben stets Gemenge von bekannten molybdänärmeren Salzen. — Das Bindevermögen des Hexavanadats für Trimolybdat ist anscheinend mit 6 Mol. des letzteren noch nicht erschöpft; so ließen sich beim Ansäuern der Lsgg. von 3 Mol. V_2O_5 und 18 Mol. MoO_3 in KOH mit überschüssiger verd. Essigsäure bei gewöhnlicher Temp., bezw. beim Kochen die Verb. $\text{K}_6\text{V}_6\text{O}_{18} \cdot 7\text{K}_2\text{H}_4\text{Mo}_3\text{O}_{12} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (fein-

krystallinischer, rötlich blaßgelber Nd.), bezw. $K_3HV_6O_{17} \cdot 10K_2H_4Mo_3O_{12} \cdot 8H_2O$ (gelbe Prismen, zll. in W., sl. in SS.) erhalten.

3. Verbindungen von Hexavanadat mit Mono- und Trimolybdaten. Beim Versetzen einer Lsg. von 3 Mol. V_2O_5 u. 6 Mol. MoO_3 in NaOH mit so viel Essigsäure, daß die gelbrote Farbe der Mischung auf weiteren Essigsäurezusatz nicht mehr intensiver wurde, entstand das Salz $3V_2O_5 \cdot 7MoO_3 \cdot 4Na_2O \cdot 21H_2O$, das als eine Verb. von Natriumhexavanadat mit Paramolybdat angesehen werden kann; gelblichweiße Krystalle. — Analog erhält man die Verbindung $K_3HV_6O_{17} \cdot \left\{ 2KHM_3O_4 \right\} \cdot 6H_2O$; gelblich- oder rötlichweiße, prismatische Krystalle. — $(NH_4)_4V_6O_{17} \cdot \left\{ 2(NH_4)_2H_4Mo_3O_{12} \right\} \cdot 8H_2O$, ll., hellgelbe Nadeln. — Aus 3 Mol. V_2O_5 u. 18 Mol. MoO_3 in h. wss. NH_3 mit HNO_3 bis zur deutlichen Rötung von Lackmus entsteht anscheinend eine Verb. von Metavanadat mit Trimolybdat, $(NH_4)_3V_6O_{18} \cdot 3(NH_4)_2H_4Mo_3O_{12} \cdot 12H_2O$ oder $2(NH_4)_3V_3O_9 \cdot 3(NH_4)_2H_4Mo_3O_{12} \cdot 12H_2O$; weiße Krystalle. — Mit mäßig überschüssiger Essigsäure entstand das Salz $(NH_4)_3HV_6O_{17} \cdot \left\{ 2(NH_4)_2H_4Mo_3O_{12} \right\} \cdot 6H_2O$; gelblichweiße Krystalle, ll. in h. W. mit gelber Farbe. (Ztschr. f. anorg. Ch. 79. 97—124. 28/11. [6/10.] 1912. München. Lab. d. Akad. d. Wiss.) HÖHN.

E. Wedekind, *Zur Geschichte der Heuslerschen ferromagnetischen Manganlegierungen.* (Fr. Heusler zur Antwort.) Als Antwort auf die Darlegungen HEUSLERS (Ztschr. f. angew. Ch. 25. 2253; C. 1912. II. 2040) gibt Vf. frühere Erörterungen (Trans. of the FARADAY-Society 8. Part. I; C. 1912. II. 572) wieder. (Ztschr. f. angew. Ch. 25. 2524—26. 6/12. [6/11.] 1912. Straßburg. Abt. des Chem. Univ.-Inst.) GROSCHUFF.

Fr. Heusler, *Zur Geschichte der Heuslerschen ferromagnetischen Manganlegierungen. II.* (Vgl. Ztschr. f. angew. Ch. 25. 2253; C. 1912. II. 2040.) Polemik gegen WEDEKIND (vorsteh. Ref.). (Ztschr. f. angew. Ch. 25. 2651—53. 13/12. [11/12.] 1912. Dillenberg. Lab. der Isabellenhütte.) GROSCHUFF.

E. Wedekind, *Zur Geschichte der Heuslerschen ferromagnetischen Manganlegierungen.* (Schlußwort an Fr. Heusler.) Antwort auf die HEUSLERSche Polemik (vorsteh. Ref.). (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 72. 31/1. [7/1.] Straßburg.) GROSCHUFF.

Organische Chemie.

R. Stoermer, *Über den Mechanismus der Umlagerung stereoisomerer Äthylenkörper.* Mit Hilfe ultravioletter Strahlen gelang es leicht, zahlreiche stabile Abkömmlinge des Äthylens in ihre labilen Stereoisomeren umzulagern. Über die Art und Weise, wie sich dieser Vorgang vollzieht, existiert bis jetzt keine Vorstellung, die ausreichte, um die Umlagerung in Übereinstimmung mit unseren Anschauungen über die Natur des Kohlenstoffatoms ohne Schwierigkeit zu erklären. Vf. begründet des näheren das Unzureichende der Theorien von J. WISLICENUS, von NEF und von ASCHAN. Die einzige Erklärung der Umwandlungsercheinungen, die für eine ernstliche Diskussion noch übrig bleibt, leitet sich von der von WERNER entwickelten Theorie des C-Atoms ab. Vf. entwickelt diese Anschauung für zwei- u. dreifache Bindungen an Hand von Figuren; bezüglich der Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. Abgesehen davon, daß durch Energiezufuhr nur eine stabile Form in eine labile übergehen kann, leidet die ursprüngliche WERNER-

sche Entwicklung daran, daß sie nicht auf die cis-trans-Isomeren bei ringförmigen Verbb. übertragbar ist; durch eine gewisse Umformung gelangt Vf. zu seiner Erklärung der Umlagerungserscheinungen sämtlicher hierher gehörigen Stereoisomeren: Über die Ursachen der cis- und trans-Anlagerung sagt die Theorie vorläufig nichts aus. (Sitzgsber. u. Abh. der naturforsch. Ges. zu Rostock [n. F.] 4. 35—43. Sep. d. Vf.) JOST.

Heinrich Biltz, *Acetylen- oder Acetylidverbindungen — ein Beitrag zur Kenntnis der Oxydationsumlagerungen*. Unter der Bezeichnung *Oxydationsumlagerungen* faßt Vf. eine größere Zahl von Rkk. zusammen, bei denen substituierte Äthylene Aufnahme eines O-Atoms u. Wanderung eines Substituenten (meist Halogen oder Aryl) an das benachbarte Äthylen-Kohlenstoffatom erleiden. Die Doppelbindung geht dabei in eine einfache Bindung über. Der Vorgang steht den Pinakolinumlagerungen nahe. — In vorliegender, rein theoretischen Arbeit beschäftigt sich Vf. mit den Arbeiten von NEF etc. (vgl. LIEBIGS Ann. 298. 332; C. 98. I. 368), der zahlreiche Mono- und Disubstitutionsprodd. des Acetylens als Acetylidverbind. aufgefaßt hat, so namentlich Halogenderivate, wie das *Dijodacetylen*, $JC : CJ$, als *Dijodacetyliden*, $J_2C : C$. Vf. stellt fest, daß die Unterss. von NEF und seinen Schülern keinen Beweis für die Acetylidformel geliefert haben. Die von ihnen gefundenen Tatsachen sprechen vielmehr eindeutig für die Acetylenformel. Die Formel des Dijodacetylens $JC : CJ$ wird des weiteren durch seine B. aus Acetylen bei der Jodierung mit Hypojoditen und J (vgl. BILTZ, KÜPPERS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 4412; C. 1905. I. 77) gestützt, wobei die H-Atome des Acetylens einfach durch J ersetzt werden. — Die Formeln der von NEF u. seinen Mitarbeitern erhaltenen Derivate sind entsprechend zu verändern. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 143—49. 18/1. 1913. [31/12. 1912.] Kiel und Breslau. Chem. Univ.-Lab.) BUSCH.

E. Cardoso und R. Bell, *Kritische Konstanten des Äthans, des Kohlendioxyds und des Schwefeldioxyds*. (Journ. de Chim. physique 10. 497—503. — C. 1912. II. 667.) MEYER.

E. Cardoso und E. Arni, *Kritische Konstanten des Äthylens, des Stickoxyduls und des Schwefelwasserstoffs*. (Journ. de Chim. physique 10. 504—8. — C. 1912. II. 667.) MEYER.

E. Cardoso und Georges Baume, *Kritische Konstanten des Acetylens und des Cyans*. (Journ. de Chim. physique 10. 509—13. — C. 1912. II. 667.) MEYER.

Daniel Berthelot und Henry Gandeckon, *Über die Anfänge der Photolyse des Äthylalkohols, des Acetaldehyds und der Essigsäure*. (Vgl. S. 312.) Alkohol und Essigsäure werden durch das beginnende Ultraviolett ($\lambda > 0,25 \mu$) nicht angegriffen. Acetaldehyd erfährt unter dem Einfluß dieser Strahlen bereits eine Zers. in CO und CH_4 . Das Gasgemisch, welches aus gleichen Vol. CO u. CH_4 bestehen sollte, enthält stets einen Überschuß von CO und meistens auch etwas C_2H_6 . Ein Teil des Acetaldehyds wird nämlich zu Paraldehyd polymerisiert, welcher sich in CO und C_2H_6 zers.; letzteres bleibt zum Teil im Acetaldehyd gel., während CH_4 in dieser Fl. unl. ist. — Im mittleren und äußersten Ultraviolett werden A. u. Essigsäure in dem bereits früher angegebenen Sinne (C. r. d. l'Acad. des sciences 151. 478; 153. 383; C. 1910. II. 1285; 1911. II. 1016) zers. — Wss. Lsgg. von A., Acetaldehyd und Essigsäure verhalten sich dem ultravioletten Licht gegenüber wie die reinen Körper; die Rk. wird lediglich etwas verzögert und die Säurebildung beim A. und Aldehyd etwas begünstigt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 68—71. [6/1.*])

DÜSTERBEHN.

O. Maass und D. Mc Intosh, *Die basischen Eigenschaften des Sauerstoffs. Zweikomponentensysteme der Halogenwasserstoffsäuren mit organischen, sauerstoffhaltigen Stoffen.* (Erste Mitteilung.) Es wurden einige organische Stoffe bei niedriger Temp. mit zunehmenden Mengen Halogenwasserstoff versetzt und der F. der Prodd. bestimmt. Vom Äthyläther wurden bei -70° ein *Mono-* und ein *Dihydrobromid* erhalten, vom Methyläther oberhalb -70° nur ein *Monohydrobromid*. Zur Konstitution wird angenommen, daß der Sauerstoff beim Monohydrobromid 4-wertig, beim Dihydrobromid 6-wertig ist. Daß für die Entstehung dieser Prodd. das O-Atom wichtig ist, geht aus der Unfähigkeit des Chloroforms zur B. solcher Prodd. mit HBr hervor. Toluol zeigt zwar basische Eigenschaften, obwohl es auch keinen Sauerstoff enthält; doch sind seine mit HBr und mit Cl₂ entstehenden Verb. sehr unbeständig.

Das System *Methyläther-HBr* hat bei -100° seinen eutektischen Punkt, wo der Äther, HBr, die Verb. beider und der Dampf im Gleichgewicht sind. Das *Monohydrobromid*, $C_2H_5O \cdot HBr$, schm. bei -13° . Die Bildungswärme dieser Verb. ist so groß wie die des Äthylätherhydrobromids (Journ. of Physical Chem. 12. 167), 90×10^{10} Erg per gebildetes Grammolekül. Der eutektische Punkt des Systems *Methyläther-HJ* liegt bei -78° mit 12% Äther, *Monohydrojodid*, $C_2H_5O \cdot HJ$, schm. bei -22° . Für die Schmelzkurve des Systems *Methyläther-HCl* gibt es zwei Maxima. Das eine entspricht einem bei -96° schm. *Monohydrochlorid*, $C_2H_5O \cdot HCl$. Das zweite liegt bei -102° und entspricht wahrscheinlich einem *Trihydrochlorid*, $C_2H_5O \cdot 3 HCl$. *Methylalkohol* bildet ein *Monohydrobromid*, $CH_3HO \cdot HBr$, F. -12° und ein *Bromid*, $CH_3HO \cdot Br$, F. 66° , *Äthylalkohol* ein *Monohydrobromid*, $C_2H_5HO \cdot HBr$, F. -30° , und ein *Bromid*, $C_2H_5HO \cdot Br$, F. -58° , *Aceton* ein *Monohydrobromid*, $C_3H_6O \cdot HBr$, F. -4° , ein *Dibromid*, $C_3H_6O \cdot Br_2$, F. -8° , und ein *Dichlorid*, $C_3H_6O \cdot Cl_2$, F. -54° , *Äthylacetat* aber bildet ein *Monohydrobromid*, $CH_3COOC_2H_5 \cdot HBr$, F. -36° , eine *Verb.* $(CH_3COOC_2H_5)_2 \cdot (HBr)_3$, F. -52° , und eine *Verb.* $(CH_3COOC_2H_5)_3 \cdot (HBr)_4$, F. -57° , ein *Tribromid*, $CH_3COOC_2H_5 \cdot Br_3$, F. -35° , und ein *Trichlorid*, $CH_3COOC_2H_5 \cdot Cl_3$, F. -68° .

Für alle diese Verb. nehmen Vf. an, daß die Vereinigung durch eine Steigerung der Wertigkeit des Sauerstoffs bei niedrigen Temp. zustande kommt. Die Halogenwasserstoffkomplexe schm. weit höher als ihre Konstituenten, ihre Bildungswärme ist ebenso groß oder größer als die Wärme, welche bei der Neutralisation der Halogenwasserstoffsäure mit KOH frei wird, sowohl geschm. als auch in einer Ätherlsg. leiten sie den elektrischen Strom gut. Die Chlor- und Bromverb. entwickeln bei ihrer B. nur geringe Wärme und leiten den elektrischen Strom nicht; ihre Konstitutionsformeln sind zweifelhaft, aber sie müssen sich vollständig von denen der in Lsg. ionisierten Verb. unterscheiden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 1273—90. Oktober. [Juli.] 1912. Mc GILL-Univ.) LEIMBACH.

W. Ipatjew, *Katalytische Reaktionen bei hohen Temperaturen und Drucken. Reduktionskatalyse der ungesättigten Aldehyde, Ketone, Alkohole und Diketone.* XXXI. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 44. 1703—9. — C. 1913. I. 150.) FRÖHLICH.

W. Ipatjew, *Reduktionskatalyse der Kohlenhydrate.* (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 44. 1710—12. — C. 1913. I. 151.) FRÖHLICH.

Efsio Mameli und Anna Mannessier, *Über Polymorphismus. Über die kryoskopische Konstante der α - und β -Form der Monochloressigsäure.* Die von MAMELI angefangenen Unters. über das Verhalten der stabilen α -Form der Monochloressigsäure als Lösungsmittel in der Kryoskopie (vgl. Gazz. chim. ital. 39. II. 579 bis 588; C. 1910. I. 905) haben die Vf. fortgesetzt und auch auf die (instabile)

β -Form ausgedehnt. Bei rechnerischer Ermittlung der kryoskopischen Konstante nach der VAN'T HOFF'schen Formel: $K = \frac{0,02 \cdot T^2}{W}$ läßt sich voraussehen, daß die metastabile Form einer Verb. im allgemeinen eine größere Konstante haben wird als die stabile, da bei ihr die latente Schmelzwärme W meist kleiner ist und die FF. (T) beider Formen im allgemeinen nicht sehr voneinander differieren. Setzt man die von PICKERING (Journ. Chem. Soc. London 67. 664) gefundenen Werte für W in die VAN'T HOFF'sche Formel ein, so ergibt sich für die α -Form $K_\alpha = 54,19$ und für die β -Form $K_\beta = 61,44$, mit denen die von SCHENK ermittelten Werte (vgl. SCHENK, Ztschr. f. physik. Ch. 33. 451) gar nicht übereinstimmen. Dagegen haben Vff. experimentell gefunden, daß die beiden Werte für K_α und K_β ziemlich gleich sind und in der Nähe des theoretisch für K_α berechneten Wertes liegen. Als Grund für diese überraschende Tatsache glauben Vff., einen experimentellen Irrtum PICKERINGS bei der Best. der latenten Schmelzwärme der β -Form annehmen zu dürfen.

Experimenteller Teil. Die α -Form der Monochloressigsäure entsteht bei starkem oder raschem Abkühlen der geschmolzenen Säure oder auch durch Sublimation, die β -Form wurde durch mechanische Einw. auf die γ -Form erhalten, die ihrerseits durch langsame Abkühlung der geschmolzenen Säure entsteht. Die γ -Form ist ziemlich beständig, wenn sie vor mechanischen Einw. bewahrt wird, geht aber nach längerer Zeit ebenfalls freiwillig in die β -Form über. Bei den Verss. wurde die Säure direkt in den Gefrierpunktsapp. hineindestilliert u. während des Verss. die Luftfeuchtigkeit durch einen langsamen Strom von trockenem H ferngehalten. Um jeden Einfluß von Spuren von Feuchtigkeit auszuschalten, wurde nach der Methode von G. ODDO (Gazz. chim. ital. 31. II. 162; C. 1901. II. 969) als Ausgangspunkt nicht der E. des reinen Lösungsmittels, sondern der einer ca. 0,2%ig. Lsg. des zu untersuchenden Körpers in der Säure gewählt u. die Bestst. bei allmählich steigender Konzentration (bis ca. 5%) vorgenommen. Die beiden Modifikationen wurden auf die oben angegebene Art direkt im Gefriergefäß hergestellt und das Auftreten einer anderen als der gewünschten Modifikation durch Impfen mit der entsprechenden Form verhindert. Essigsäure bildet auch mit der β -Form keine festen Lsgg. Neu bestimmt wurde die Konstante der α - u. β -Form durch Verss. mit Naphthalin, Cyclohexanon u. o-Nitrobenzoesäure. K_α ergab denselben Wert wie er in der vorhergehenden Arbeit gefunden wurde. p-Xylol ergibt im allgemeinen für K_α etwas höhere Werte als für K_β . Normale Werte lieferten Essigsäure, Buttersäure, m-Kresol u. Safrol. Wasser zeigt in der β -Form dasselbe Verhalten wie in der α -Form, desgleichen Phosphoroxchlorid. Ebenso ergibt auch Chinolin, Pyridin u. Anilin in der β -Form die analogen Zahlen wie in der α -Form. Als Mittel aus ihren Beobachtungen geben Vff. den Wert $K_\alpha = K_\beta = 52$ an. (Gazz. chim. ital. 42. II. 566—82. 9/11. [12/10.] 1912. Pavia. Allg. Chem. Inst. d. Univ.)

CZENSNY.

Artur Michael und Erwin Scharf, Über den Mechanismus der Einwirkung von Brom auf Fettsäurechloride. Nach Vff. ist die von LAPWORTH (vgl. Journ. Chem. Soc. London 85. 30; C. 1904. I. 787) und O. ASCHAN (vgl. LIEBIGS Ann. 387. 10; C. 1912. II. 343 und Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1913; C. 1912. II. 491) vertretene Ansicht der ausschließlichen B. von α -Substitutionsprodd. bei der Einw. von Br auf Fettsäurechloride nur bedingt richtig. Nach den Verss. von MICHAEL und GARNER über die Einw. von Cl auf Fettsäurechloride (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 4046; C. 1902. I. 177) muß man im Falle des Cl neben der Addition des Halogens an die Doppelbindung der Enolform [$-\text{CH}_2-\text{CO}- \rightarrow -\text{CH}=\text{C}(\text{OH})-$] mit nachheriger Abspaltung von HCl eine direkte Substitution von H annehmen.

Daß auch mit Br die MARKOWNIKOFFSche Regel der B. von α -Derivaten nicht streng gültig ist, haben ebenfalls MICHAEL und GARNER (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 4057; C. 1902. I. 177) nachgewiesen, da neben dem α -Derivat 10—15% vom β -Derivat entstanden. Auch die von O. ASCHAN gegebene Regel, daß Cl an C gebundenes Br verdrängen kann, die Substitution in umgekehrter Richtung aber nicht vor sich geht (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1914; C. 1912. II. 491) scheint für den vorliegenden Fall nicht anwendbar, denn abgesehen davon, ob der letztere Vorgang bei den Acylchloriden, wo Cl an ein stark negatives Radikal gebunden ist, wirklich ausgeschlossen ist, liegt noch die Möglichkeit vor, daß das Acylchlorid sich mit dem bei der Rk. frei werdenden HBr umsetzt. Letztere Vermutung haben Vf. experimentell geprüft und haben gefunden, daß in der Tat beim Erhitzen von Butyrylchlorid, das bei 0° mit HBr gesättigt wurde, im Rohr auf 100° weitgehende Umsetzung in Butyrylbormid u. HCl eintritt. Die MICHAEL-GARNERSchen Verss. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 4057; C. 1902. I. 177) über die Einw. von Br auf Butyrylchlorid im Sonnenlicht haben Vf. wiederholt und besonders auf B. des β -Derivates geachtet. Die beim Öffnen des Rohres entweichenden Gase bestanden aus HCl u. HBr in nahezu gleichem Verhältnis. Der fl. Inhalt des Rohres wurde in den Äthylester übergeführt und fraktioniert destilliert. Die Hauptfraktion (Kp. 178,4—179,2°) lieferte so viel Crotonsäure, als 12,06% β -Ester entspricht. Die nächst höhere, bei 179,2—180,6° sd. Fraktion lieferte 17,32% und die dritte (Kp. 180,6—186°) 25,15%. Da nun bei der gleichen Behandlung aus reinem α -Brombuttersäureester viel weniger Crotonsäure entsteht (vgl. MICHAEL, GRAVES, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 4042; C. 1902. I. 177), so liegt in diesen Resultaten eine weitere Stütze für die B. des β -Bromderivates. Es darf demnach als sicher angenommen werden, daß bei der Einw. von Br auf Butyrylchlorid neben dem α -Derivat auch das β -Derivat entsteht, wenn auch in weit geringerer Menge.

Experimenteller Teil. Einw. von HBr auf Butyrylchlorid. Man sättigt Butyrylchlorid unter Kühlung im Eis-Kochsalzgemisch mit trockenem HBr, läßt 2 Tage im Tageslicht stehen und erhitzt dann im Bombenrohr 12 Stdn. auf 100°. Die beim Öffnen des Rohres entweichenden Gase wurden in W. aufgefangen u. das Halogen in der Lsg. bestimmt: 66,4% Cl; 33,6% Br. Der fl. Inhalt des Rohres ergab zwei bei 122—126°, resp. bei 126—131° sd. Fraktionen, in denen das Verhältnis der Halogene zueinander bestimmt wurde. Fraktion I (122—126°) 50,9 Cl: 49,1 Br; Fraktion II (126—131°) 3,6 Cl: 96,4 Br.

Einw. von Br auf Butyrylchlorid im Sonnenlicht. Nach etwa 2 Wochen war das Prod. nur noch schwach gelb gefärbt. Die bei der Rk. entstandenen Gase wurden aufgefangen und das Verhältnis der Halogene zueinander bestimmt: Cl: Br = 48,6: 51,4. Das Reaktionsprod. wurde durch A. in den Äthylester übergeführt. Derselbe erwies sich als *Monobrombuttersäureäthylester*. Als Nebenprod. war durch die Einw. des in der Reaktionsmasse gel. HBr auf den A. Äthylbromid entstanden. Zum Beweis der B. von β -Brombuttersäureester wurden Proben des fraktionierten Esters mit Barythydrat nach MICHAEL, GRAVES (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 4042; C. 1902. I. 177) behandelt. Danach enthielt Fraktion III (178,4—179,2°) 12,06% β -Ester, für Fraktion IV und V (179,2—180,6°, bzw. 180,6 bis 186°) waren die entsprechenden Zahlen 17,32 und 24,15%. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 135—38. 18/1. [6/1.] Mass. U. S. A. HARVARD Univ.) CZENSNY.

Wilhelm Steinkopf, Zur Kenntnis aliphatischer Nitrokörper. XIII. Versuch zur Darstellung von α -Nitromethyläthyllessigsäure. (12. Mitteilung, siehe: STEINKOPF, JÜRGENS, Journ. f. prakt. Ch. [2] 84. 686; C. 1912. I. 561.) Die α -Nitromethyläthyllessigsäure sollte analog der α -Nitroisobuttersäure dargestellt werden, und zwar aus dem Butanonoxim über das Hydroxylaminomethyläthylacetnitril, das

α -Nitromethyläthylacetoneitril, den entsprechenden Iminoäther und den Ester der α -Nitromethyläthyllessigsäure. Das gewünschte Ziel wurde jedoch nicht erreicht. Das *Hydroxylaminomethyläthylacetoneitril* entsteht nur in schlechter Ausbeute und ist sehr unbeständig. Die Oxydation des Hydroxylaminonitrils zum Nitronitril verläuft relativ glatt, jedoch läßt sich das letztere weder in den entsprechenden Iminoäther überführen, noch direkt zur S. verseifen.

Mit **Harry Grünupp** und **Leo Hug**. α -Hydroxylaminomethyläthylacetoneitril, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{NH} \cdot \text{OH}) \cdot \text{CN}$. Aus Butanonoxim und wasserfreier HCN. Krystalle aus Lg., F. 61,5°; ll. in W., unl. in k. Lg. und PAe., sonst ll. — α -Nitromethyläthylacetoneitril, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{NO}_2) \cdot \text{CN}$. Aus dem Hydroxylaminonitril in W. mittels einer schwefelsauren Lsg. von KMnO_4 . Fast farblosen Öl, Kp.₁₇ 87—88°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 98—100. 18/1. 1913. [20/12. 1912.] SCHMIDT.

Emil Aberhalden und **Erich Wurm**, *Weiterer Beitrag zur Kenntnis der α -Aminobuttersäure und ihrer Derivate*. Es wurde geprüft, ein wie großer Teil des Aminostickstoffs der α -Aminobuttersäure unter den Bedingungen, unter denen im allgemeinen Proteine mit Salzsäure vollständig hydrolysiert werden, abgespalten wird, und gefunden, daß beim Kochen reiner α -Aminobuttersäure nur geringe Abspaltung von Ammoniak stattfindet. *d-Alanin* und *l-Leucin* bleiben beim Kochen mit konz. HCl völlig unverändert. *Formylaminobuttersäure*, unregelmäßige Schuppen aus A., sll. in k. W., Methyl- und Äthylalkohol; swl. in Aceton; unl. in Chlf., Essigester, Ä. und PAe.; schäumt auf bei 126° (korr.) unter Abspaltung der Formylgruppe; gibt bei längerem Stehen mit k. W. einen Teil der Ameisensäure ab. Die Darstellung der aktiven Formyl- α -aminobuttersäuren wurde durch Brucin vorgenommen. Formyl-d-aminobuttersäure. $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -27,74^\circ$ (0,3232 g zu 7,5102 g in W. gel.). Formyl-l-aminobuttersäure. $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +27,98^\circ$ (0,3230 g zu 7,094 g in W. gel.). Die optische Verfolgung der Abspaltung der Formylgruppe bei der Formyl-l-aminobuttersäure, die durch eine Kurve wiedergegeben ist, zeigt eine ungefähre Abhängigkeit der Rk. vom Massenwirkungsgesetz. — Bei Verfütterung von d,l-Aminobuttersäure und Glycyl-d,l-aminobuttersäure an Kaninchen ließen sich im Harn weder die verfütterten Substanzen, noch ihre Komponenten nachweisen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 82. 167—72. 12/11. [23/9.] 1912. Halle a. S. Physiol. Inst. d. Univ.) FÖRSTER.

L. Michaelis und **P. Rona**, *Über die Umlagerung der Glucose bei alkalischer Reaktion, ein Beitrag zur Theorie der Katalyse*. Bei einer Alkalinität bis zu $[\text{H}'] = 10^{-12}$ werden *Glucoselsgg.* innerhalb 24 Stdn. nicht zerstört, während gleichzeitig infolge von Umlagerungen eine erhebliche Abnahme der Drehung eintritt. Auch bei O-Durchleitung, soweit es sicher zu kontrollieren ist, trat bis zu einer Alkalinität von $[\text{H}'] = 5 \cdot 10^{-9}$ ein Unterschied gegenüber den ohne O durchgeführten Verss. nicht ein. Im Anschluß an diese Resultate werden einige Einwendungen gemacht gegen die von W. LOEB (Biochem. Ztschr. 32. 43; 46. 288; C. 1911. I. 1522; S. 38) erhobenen Befunde betreffend den Einfluß von Phosphationen auf die Oxydation des Zuckers in alkal. Lsg. — Die beobachtete Umsatzgeschwindigkeit erweist sich als proportional der Hydroxylionenkonzentration, bezw. umgekehrt proportional der Konzentration der H-Ionen. Die Erklärung der katalytischen Wrkg. der H- oder OH-Ionen wird in der Säurenatur der Glucose gefunden. Diese läßt sich aus der durch Zuckerzusatz herbeigeführten Herabsetzung der OH-Ionenkonzentration von NaOH-Lsgg. erkennen u. quantitativ ermessen; es ergibt sich die Dissoziationskonstante von ca. $5,2 \cdot 10^{-13}$ in guter Übereinstimmung mit dem aus den Verss. von COHEN berechneten Wert von $5,9 \cdot 10^{-13}$. Die Wrkg. der OH'-Ionen dürfte demnach darauf beruhen, daß sie die Konzentration der

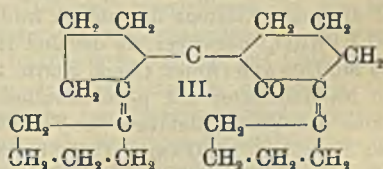
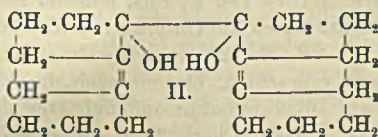
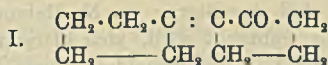
Zuckerionen nach dem Massenwirkungsgesetz erhöhen, und daß nunmehr diese Zuckerionen sich spontan umlagern. Eine derartige Umlagerung ließe sich, in Analogie mit manchen bekannten intramolekularen Umlagerungen so erklären, daß bei dem auch im Gleichgewicht stets vor sich gehenden Kreislauf von Zucker zu Zucker- und H-Ionen u. zurück zum Zuckermolekül der Wiedereintritt des H-Ions nicht stets an der gleichen Stelle zu erfolgen braucht, wobei dann ein Gemenge aus den optischen Isomeren und den entsprechenden Ketosen entsteht. (Biochem. Ztschr. 47. 447—61. 31/12. [18/11.] 1912. Berlin. Biol. Lab. des Städt. Krankenhauses am Urban.)

RIESSER.

Marcel Godchot und Félix Taboury, Über die Elektrolyse des Cyclopentanons.

Die Elektrolyse wurde unter folgenden Versuchsbedingungen ausgeführt. Der Kathodenraum enthielt eine Lsg. von 30 g Cyclopentanon und 5 g Na-Acetat in je 100 g W. u. 95%ig. A., der Anodenraum eine gesättigte Sodalsg. Die Elektroden bestanden aus Blei. Die Stromintensität betrug 2 Amp., die Temp. des Kathodenraumes überstieg nicht 25°. Nach 7-stdg. Elektrolyse, während welcher Zeit sich ölige Tropfen u. geringe Mengen von Krystallen abschieden, wurde die Reaktionsfl. näher untersucht. Isoliert wurden neben unverändertem Ausgangsmaterial α -Cyclopentylidencyclopentanon (I.), Kp.₂₅ 122—125°, Kp. 251—252°, Semicarbazon, C₁₁H₁₇ON₃, Nadeln, F. 217°, zl. in A., ein Keton, C₃₀H₃₈O, ziemlich stark gelb gefärbte Fl., Kp.₂₅ 320°, unl. in W., ll. in A., Ä. etc., bildet, wahrscheinlich wegen sterischer Behinderung, weder ein Oxim, noch ein Semicarbazon, und eine geringe Menge einer krystallinischen Verb., C₃₀H₃₀O₂ oder C₃₀H₃₂O₂, F. 160—161°. Die letzteren Krystalle, welche zum Teil dem Destillationsrückstand des Rohprod. durch A. entzogen wurden, zum Teil sich während der Elektrolyse (s. o) abgeschieden hatten, dürften mit der von MEISER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 2049; C. 99. II. 367) beschriebenen Verb. C₂₀H₃₂O₂ vom F. 161—162° identisch sein.

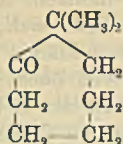
Die B. von α -Cyclopentylidencyclopentanon aus 2 Mol. Cyclopentanon unter Austritt von 1 Mol. W. erfolgt bereits in einer Lsg. von 30 g Cyclopentanon in



200 g verd. A. (1 + 1) unter dem Einfluß von 2 g NaOH. Die Elektrolyse erstreckt sich also erst auf das Cyclopentylidencyclopentanon unter B. des Ketons C₃₀H₃₈O. Dieses Keton entsteht wahrscheinlich durch Wasserabspaltung aus dem intermediär gebildeten Pinakon des Cyclopentylidencyclopentanons (II.), welches nichts anderes als die obige Verb. C₃₀H₃₂O₂ vom F. 160—161° sein dürfte. Diesem Keton C₃₀H₃₈O kann man in Analogie mit MEISER die Formel III. zuerteilen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 12—17. 5/1.)

DÜSTERBEHN.

P. J. Tarbouriech, Über das 2,2-Dimethylcycloheptanon. Das zweite bei der Dehydratation des Isopropylcyclohexylpinakons (1-Oxycyclohexyldimethylcarbinols) entstehende Keton C₉H₁₆O (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 1606; C. 1910.



II. 466) ist vom Vf. inzwischen als 2,2-Dimethylcycloheptanon erkannt worden. Das aus seinem Oxim, F. 85°, regenerierte 2,2-Dimethylcycloheptanon (s. nebenstehend) ist eine farblose, campherartig riechende Fl., $K_{p,18}$ 82°, $K_{p,71}$ 189°; Carbanilidoxim, F. 94°; Semicarbazon, F. 176°. Liefert bei der Oxydation mittels KMnO_4 in alkal. Lsg. α -Keto- β , β -dimethylpimelinsäure, $\text{COOH}\cdot\text{C}_6\text{H}_{12}\cdot\text{CO}\cdot\text{COOH}$,

in W. sl., hygroskopische Krystalle, F. 67°, zers. sich im Vakuum bei 220°; Semicarbazon, F. 185°; Oxim, F. 140—141° unter Zers. Dieses Oxim liefert bei der Zers. unter Verlust von CO_2 und H_2O die Cyan-5-dimethyl-5,5-pentansäure, $\text{CN}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$, die beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge auf 160° in α , α -Dimethyladipinsäure übergeht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 75—77. [6/1.*]) DÜSTERBEUN.

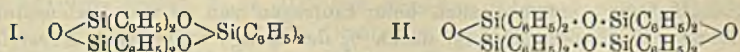
Ph. Kohnstamm und J. Chr. Reeders, *Über Kondensationserscheinungen bei Mischungen von Kohlensäure und Nitrobenzol in Verbindung mit doppelter retrograder Kondensation.* (Archives néerland sc. exact. et nat. 2. [3 A] 63—71. — C. 1912. I. 129.) GROSCHUFF.

C. Loring Jackson und F. C. Whitmore, *Über die Reaktion zwischen 1,3,5-Trijod-2-brom-4,6-dinitrobenzol und Natriummalonester.* JACKSON u. BIGELOW (Amer. Chem. Journ. 46. 549; C. 1912. I. 647) nehmen an, daß bei der Einw. von Na-Malonester auf Trijodbromdinitrobenzol als primäres Reaktionsprod. eine additionelle Verb. $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{O}\cdot\text{OC}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}[\text{C}_6\text{J}_2\text{Br}(\text{NO}_2)_2](\text{O}\cdot\text{Na})\cdot\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ auftritt. Sie hat sich bisher aus ihrer alkoh. oder benzolischen Lsg. nicht isolieren lassen. Die Vff. haben die Additionsrk., unter der Voraussetzung, daß sie eine vollständige ist, einerseits mit überschüssigem Trijodbromdinitrobenzol und andererseits mit überschüssigen Ester ausgeführt und für den im Überschuß angewendeten Körper die in Rk. getrennte Menge ermittelt. Hierbei wurde festgestellt, daß die Menge Trijodbromdinitrobenzol, die bei der Einw. des Na-Malonesters in Lsg. geht, genau der theoretisch zu erwartenden gleich ist, und daß der Betrag an Na-Malonester, der durch das Trijodbromdinitrobenzol in Lsg. gebracht wird, sich hiervon selbst im ungünstigsten Fall um nur wenig mehr als 1% unterscheidet. Diese beiden Tatsachen weisen auf die reale Existenz der obigen Additionsverb. hin. — Der Beweis, daß der Rest $-\text{C}_6\text{J}_2\text{Br}(\text{NO}_2)_2$ negativer als das Jod ist, ist bereits durch die Unterss. von KOHLER und Mc DONALD (Amer. Chem. Journ. 22. 227; C. 99. II. 720) über die Umsetzung von Na-Malonester mit p-Toluolsulfosäurechlorid erbracht u. hiermit auch die Annahme der Vff. hinsichtlich der Verknüpfung des Dijodbromdinitrophenylrestes mit dem Komplex $>\text{C}(\text{ONa})\cdot\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ bestätigt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 67—70. 18/1. 1913. [6/11. 1912.] Harvard-Univ.) SCHMIDT.

M. Raffo und G. Rossi, *Das kolloide Acetat des Pentamercuriacetanilids.* (Gazz. chim. ital. 42. II. 623—26. 14/12. 1912. — C. 1912. II. 2070.) BLOCH.

Frederic Stanley Kipping, *Organische Derivate des Siliciums.* Teil XV. *Die Nomenklatur organischer Siliciumverbindungen.* (Teil XIV.: Journ. Chem. Soc. London 99. 138; C. 1911. I. 978.) Ausgehend von dem früher für Siliciumwasserstoff, SiH_4 , vorgeschlagenen Namen Silican wird das einwertige Radikal, $\text{SiH}_3\cdot$, Silicyl genannt, z. B. $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiCl}$ Triphenylsilicylchlorid. Oxyderivate des Silicans erhalten die Endung ol: $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiOH}$ Triphenylsilicanol, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{OH})_2$, Diphenylsilicandiol. Verbb. mit der Gruppe $\text{Si}\cdot\text{O}\cdot\text{Si}$ wurden schon früher Silicyloxyde genannt. Erfolgt die Anhydridbildung zwischen mehreren Molekeln mehrwertiger

Oxyverb., so wird im Namen des Anhydrids die Zahl der ausgetretenen H_2O und die Zahl der beteiligten Molekeln der Oxyverb. angegeben: $HO \cdot Si(C_6H_5)_2 \cdot O \cdot Si(C_6H_5)_2 \cdot OH$ Anhydrobisdiphenylsilicandiol oder $HO \cdot Si(C_6H_5)_2 \cdot O \cdot Si(C_6H_5)_2 \cdot O \cdot Si(C_6H_5)_2 \cdot OH$ Dianhydrotrisdiphenylsilicandiol. Die multimolekularen Silicone, $[Si(C_6H_5)_2O]_3$, oder $[Si(C_6H_5)_2O]_4$ sind als Trianhydrotrisdiphenylsilicandiol (I.) und



Tetraanhydrotetrakisdiphenylsilicandiol (II.) zu bezeichnen. (Journ. Chem. Soc. London 101. 2106—7. November 1912. Nottingham. Univ. College.) FRANZ.

Frederic Stanley Kipping, *Organische Derivate des Siliciums*. Teil XVI. *Darstellung und Eigenschaften des Diphenylsilicandiols*. (Vgl. vorstehendes Ref.) Eine genaue Unters. des Diphenylsilicandiols hat keinen Anhaltspunkt für die Existenz eines Isomeren (MARTIN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 403; C. 1912. I. 1111) ergeben. Die reine Verb. hat F. 128—132°; es scheint jedoch noch eine zweite kristallisierte Modifikation vom Zersetzungspunkt ca. 160° zu existieren, die sich in der Regel nur dann hinreichend schnell zu bilden scheint, wenn die Verb. verunreinigt ist, was bei ihrer großen Empfindlichkeit (vgl. das folgende Referat) leicht eintreten kann. — *Dichlordiphenylsilican*, $C_{12}H_{10}Cl_2Si = (C_6H_5)_2SiCl_2$, aus $SiCl_4$ und $2\frac{1}{4}$ Mol. Phenylmagnesiumbromid in Ä. bei 0°; man läßt 12 Stdn. bei gewöhnlicher Temp. stehen und erhitzt 3 Stdn. unter Rückfluß; farblose Fl., Kp.⁴⁵ 202—204°. Bei der Hydrolyse der Dichlorverb. unter verschiedenen Bedingungen erhält man unreines *Diphenylsilicandiol* von wechselnden Eigenschaften; hieraus erhält man die reine Verb. durch wiederholtes abwechselndes Krystallisieren aus wss. Aceton und Waschen mit k. Chlf.; $C_{12}H_{12}O_2Si = (C_6H_5)_2Si(OH)_2$ bildet farblose Nadeln oder Prismen aus Essigester, F. ca. 128—132°, nach dem Sintern bei ca. 125°, unl. in W., PAe., wl. in h. Chlf., sd. Bzl., l. in w. Ä., ll. in sd. Essigester, Aceton. (Journ. Chem. Soc. London 101. 2108—25. Nov. 1912. Nottingham. Univ. College.) FRANZ.

Frederic Stanley Kipping, *Organische Derivate des Siliciums*. Teil XVII. *Einige Kondensationsprodukte des Diphenylsilicandiols*. (Vgl. vorsteh. Ref.) Das in A. l. ölige Nebenprod. der Hydrolyse des Dichlordiphenylsilicans ist ein Gemisch von Anhydrobisdiphenylsilicandiol, Dianhydrotrisdiphenylsilicandiol u. etwas Trianhydrotrisdiphenylsilicandiol, die durch fraktionierte Fällung aus Chlf. durch PAe. kristallisiert erhalten werden. Die in den Mutterlaugen bleibenden Öle liefern bei Einw. von methylalkoh. HCl Gemische von Trianhydrotrisdiphenylsilicandiol und Tetraanhydrotetrakisdiphenylsilicandiol, die durch Krystallisation aus k. Essigester und mechanisches Auslesen nach kurzem Erwärmen getrennt werden. — *Anhydrobisdiphenylsilicandiol*, $C_{24}H_{22}O_3Si_2 = HO \cdot Si(C_6H_5)_2 \cdot O \cdot Si(C_6H_5)_2 \cdot OH$, Krystalle aus k. Chlf. + PAe., F. 113—114°, sl. in wasserfreien Fl. außer PAe.; kondensiert sich in A. sehr langsam zu einem weißen Pulver; aus der Lsg. in KOH fällt Essigsäure Diphenylsilicandiol; beim Erhitzen über freier Flamme entstehen u. a. Trianhydrotrisdiphenylsilicandiol und Tetraanhydrotetrakisdiphenylsilicandiol; letzteres entsteht auch bei Einw. von Acetylchlorid. — *Dianhydrobisdiphenylsilicandiol* wurde nicht beobachtet. — *Dianhydrotrisdiphenylsilicandiol*, $C_{36}H_{32}O_4Si_3 = HO \cdot Si(C_6H_5)_2 \cdot O \cdot Si(C_6H_5)_2 \cdot O \cdot Si(C_6H_5)_2 \cdot OH$, rhombische Prismen aus Chlf. + PAe., F. 111—112°, sl. in organischen Fl. außer PAe.; kristallisiert aus Bzl. mit $1C_6H_6$; gegen 5%ig. wss. KOH beständig; aus der Lsg. in alkoh. KOH fällt Essigsäure Diphenylsilicandiol; bei 170° oder bei Einw. von Acetylchlorid entsteht Trianhydrotrisdiphenylsilicandiol.

Trianhydrotrisdiphenylsilicandiol, $C_{30}H_{30}O_3Si_3$, erhält man am besten, wenn man reines Diphenylsilicandiol auf 150° und dann auf 180° bis zum berechneten Gewichtsverlust erhitzt; entsteht auch beim Eindunsten der Lsg. von Diphenylsilicandiol in Acetylchlorid über Natronkalk; Krystalle aus k. Essigester, F. 188—189°, sll. in Chlf., Bzl., wl. in Ä., unl. in A., PAe. — *Tetraanhydrotetraisdiphenylsilicandiol*, $C_{48}H_{40}O_4Si_4$, entsteht auch beim Eintragen von so viel Dichlordiphenylsilican in wss. KOH, daß die Lsg. durch $\frac{2}{3}$ der Menge sauer wird, Krystalle aus Essigester, F. 200—201°, ll. in Chlf., Bzl., wl. in Aceton, Essigester, swl. in A., PAe.

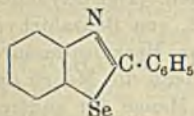
DILTHEYS amorphes termolekulares Diphenylsilicon ist wahrscheinlich unreines Trianhydrotrisdiphenylsilicandiol; MARTINS Verb. von F. 125° konnte nicht erhalten werden. (Journ. Chem. Soc. London 101. 2125—42. November 1912. Nottingham. Univ. College.) FRANZ.

Robert Robison und Frederic Stanley Kipping, *Organische Derivate des Siliciums*. Teil XVIII. *Dibenzylsilicandiol und seine Anhydroderivate*. (Vgl. vorst. Ref.) Das Verhältnis der bisher für isomer gehaltenen α - und β -Dibenzylsilicole zueinander hat sich dahin aufgeklärt, daß α -Dibenzylsilicandiol, F. 101° , Dibenzylsilicandiol ist, während β -Dibenzylsilicandiol, F. 76° , Anhydrobisdibenzylsilicandiol mit $1H_2O$ ist. Der Übergang des letzteren beim Erhitzen in Trianhydrotrisdibenzylsilicandiol zeigt, daß eine solche Kondensation kein einfacher Prozeß ist; denn bei normalem Verlauf wäre die B. von quadrimolekularem Dibenzylsilicon zu erwarten. — *Dibenzylsilicandiol*, $Si(C_6H_5)_2(OH)_2$, aus geschmolzenem Dichlordibenzylsilican beim Eintropfen in 5%ig. wss. KOH und Ansäuern der entstehenden Lsg. mit Essigsäure, Nadeln aus wss. Aceton, F. 101° (bei schnellem Erhitzen), merklich l. in w. W.; verwandelt sich bei 110° oder beim Eindunsten der Lsg. in Acetylchlorid hauptsächlich in Anhydrobisdibenzylsilicandiol, bei Einw. von HCl in Trianhydrotrisdibenzylsilicandiol. — *Anhydrobisdibenzylsilicandiol*, $C_{28}H_{30}O_3Si_2 = HO \cdot Si(C_6H_5)_2 \cdot O \cdot Si(C_6H_5)_2 \cdot OH$, aus 3 g Dibenzylsilicandiol in 20 ccm Ä. und 30 Tropfen Acetylchlorid bei 3-stdg. Stehen über KOH; man dunstet dann im Vakuum ein; Krystalle mit $1H_2O$ aus Ä. + PAe., ll. in k. Chlf., Bzl. unter Abscheidung von W.; verliert bei 110° $1H_2O$ unter B. eines hygroskopischen Öles, das an der Luft schnell wieder $1H_2O$ aufnimmt; gegen Acetylchlorid oder HCl beständig. — *Trianhydrotrisdibenzylsilicandiol* (termolekulares Dibenzylsilicon), $O \langle [Si(C_6H_5)_2 \cdot O]_3 \rangle Si(C_6H_5)_2$, aus Anhydrobisdibenzylsilicandiol bei 250° in 10 Min., unl. in A.; beide Anhydride werden durch alkoh. KOH in das K-Derivat des Dibenzylsilicandiols übergeführt. (Journ. Chem. Soc. London 101. 2142—55. November 1912. Nottingham. Univ. College.) FRANZ.

Robert Robison und Frederic Stanley Kipping, *Organische Derivate des Siliciums*. Teil XIX. *Darstellung und Eigenschaften einiger Silicandiole vom Typus $SiR_2(OH)_2$* . (Vgl. vorst. Ref.) *Phenyläthylsilicandiol*, $C_8H_{12}O_2Si = Si(C_6H_5)(C_2H_5)(OH)_2$, aus Dichlorphenyläthylsilican in Ä. beim Eintropfen in k. verd. wss. NH_3 , Nadeln aus Ä. + PAe., F. 70° (bei schnellem Erhitzen), ll. in organischen Fll. außer PAe., wl. in k. W.; zers. sich in der Wärme oder bei Einw. von HCl oder in alkal. Lsg. unter B. amorpher Gemische von Kondensationsprod. — *Anhydrobisphenyläthylsilicandiol*, $C_8H_{12}O_3Si_2 = HO \cdot Si(C_6H_5)(C_2H_5) \cdot O \cdot Si(C_6H_5)(C_2H_5) \cdot OH$, aus Phenyläthylsilicandiol in W. in Ggw. von etwas HCl, Nadeln aus PAe., F. $87,5^\circ$, ll. in organischen Fll. außer PAe., unl. in W.; gibt mit wenig wss. NaOH ein Na-Derivat, das leicht hydrolysiert wird, mit mehr NaOH entsteht eine Lsg., aus welcher Essigsäure Phenyläthylsilicandiol freimacht. — *Benzyläthylsilicandiol*, $C_9H_{14}O_2Si = Si(C_6H_5)(C_2H_5)(OH)_2$, aus Dichlorbenzyläthylsilican in Ä. und k. verd. wss. NH_3 , Nadeln aus Bzl., sintert bei ca. 80° , wird bei ca. 85° wieder fest und schm. bei 100° ; größere Krystalle vergrößern bei 85° unter B. von Nadeln ihr Volumen und

schm. ebenfalls bei 98—100°; scheint demnach dimorph zu sein; krystallisierte Anhydride konnten nicht erhalten werden. — *Dichlorphenylbenzylsilican*, $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{C}_7\text{H}_7)\text{Cl}_2$, aus Trichlorbenzylsilican und Phenylmagnesiumbromid in Ä., Kp. 316 bis 320°, Kp_{100} 235—240°, liefert beim Eintropfen in 5%ig. wss. NaOH u. Ansäuern der Lsg. mit Essigsäure *Phenylbenzylsilicandiol*, $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{Si} = \text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_7\text{H}_7)(\text{OH})_2$, Nadeln aus wss. Aceton, F. ca. 106° (bei schnellem Erhitzen), liefert beim Erhitzen oder bei Einw. von HCl amorphe Gemische von Anhydriden, die durch alkoh. KOH wieder hydrolysiert werden. (Journ. Chem. Soc. London 101. 2156—66. Nov. 1912. Nottingham. Univ. College.) FRANZ.

Hugo Bauer, *Über o-Nitrophenylselencyanid und o-Aminoselenophenol*. Zur Darst. des vielleicht als Ausgangsmaterial für Farbstoffsynthesen verwendbaren *o-Aminoselenophenols*, $\text{HSe}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}_2$, wurden verschiedene Wege eingeschlagen. Eine Rk. zwischen Benzanilid u. Selen, welche in der Schwefelreihe zum Phenylbenzthiazol führt, trat auch bei mehrstündigem Erhitzen bis zum Kp. des Benzanilids nicht ein. Doch wurde das zu erwartende *Phenylbenzselenzazol* (vgl. nebenstehende Formel) auf anderem Wege erhalten. — Die Einw. von Natriumhydroselenid auf *o*-Chlornitrobenzol führte in stark verd. alkoh. Lsg. unter Vermeidung von Erwärmen zum *o*-Nitroselenophenol, $\text{HSe}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NO}_2$. Doch bot sich zu dessen Darst. ein bequemerer Weg. *o*-Nitrodiazobenzol setzt sich auch ohne die Ggw. eines Über-

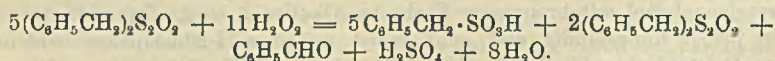


trägers wie Kupferpulver oder Cuproselencyanid mit Selencyankalium glatt um unter B. von *o*-Nitrophenylselencyanid, $\text{NCSe}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NO}_2$, wenn man die Anwesenheit freier S. vermeidet, durch welche die Selencyanide sofort zers. werden. Die gleiche Methode führt bei *p*-Nitroanilin, Sulfanilsäure, *p*-Aminobenzoessäure und Arsanilsäure zum Ziel. Charakteristisch für das *o*- u. *p*-Nitrophenylselencyanid ist die Leichtigkeit, mit welcher sie sich schon in der Kälte durch Alkalien zu den entsprechenden Nitroselenophenolen aufspalten lassen. Die Selenophenole wurden wegen ihrer großen Neigung, sich im freien Zustand zu oxydieren, in Form von Salzen u. von Diseleniden isoliert. Die alkal. Lsg. des *o*-Nitroselenophenols zeigt auffallenderweise eine intensive violette Färbung, während *o*-Nitrothiophenol und *p*-Nitroselenophenol mit braunroter Farbe in Alkalien l. sind. Das violette Alkalisalz ist jedoch unbeständig und geht selbst in einer H-Atmosphäre bald in das unl. *o,o*-Dinitrodiphenyldiselenid, $\text{NO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{Se}\cdot\text{Se}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NO}_2$, über. Dieses ist durch Reduktionsmittel schwer angreifbar, läßt sich aber in alkal. Lsg. zum *o*-Aminoselenophenol reduzieren, dessen Zinksalz sich an Stelle des freien Phenols zu Umsetzungen eignet. So läßt es sich mittels Benzoylchlorid in das *Phenylbenzselenzazol*, mit Pikrylchlorid in das Dinitroselenazin überführen.

Experimentelles. *o*-Nitrophenylselencyanid, $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2\text{Se}$; aus diazotiertem *o*-Nitroanilin, Na-Acetat und Selencyankalium in wss. Lsg.; gelbe Nadeln (aus A.); F. 142°; ll. in A., Ä., Bzl. und Chlf., wl. in Lg.; gibt mit NaOH das Na-Salz des *o*-Nitroselenophenols; das Pb-Salz desselben ist ein orangefarbiger Nd. — *p*-Nitrophenylselencyanid, auf analoge Weise wie die *o*-Verb. dargestellt, bildet schwach gelbe Blättchen (aus A.); F. 135°. — *Pb*-Salz des *p*-Nitroselenophenols, ist orangegelb gefärbt. — *o,o*-Dinitrodiphenyldiselenid, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2\text{Se}_2$; wird dargestellt aus *o*-Nitrophenylselencyanid mit wenig A. und NaOH; gelbe Nadelchen (aus Bzl.); F. 209°; ll. in h. Eg., wl. in A. und Lg., unl. in Ä.; wird von alkoh. KOH zum *o*-Nitroselenophenol reduziert, von Natriumhydrosulfit zum *o*-Aminoselenophenol, welches mit H_2O_2 zu *o,o*-Diaminodiphenyldiselenid, $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{Se}_2$, oxydiert wird; orangefarbene Nadelchen (aus A.); F. 81°; ll. in Ä., Bzl. u. Chlf., wl. in Lg., swl. in W. Das Chlorhydrat wird mittels Zinkstaub zum Zinksalz des *o*-Aminoseleno-

phenols, $\text{Zn} \cdot \text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{Se}_2$, reduziert; weißer Nd.; wird durch Lösen in verd. HCl u. Fälln mit Na -Acetat gereinigt; ll. in SS . und Ätzalkalien. — Pb -Salz; orange-farben. — Das Zinksalz liefert mit Essigester und Benzoylchlorid *Phenylbenzselenzol*, $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{NSe}$; farblose Nadelchen (aus A.); F. 116—117°; sublimiert unzerst. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 92—98. 18/1. 1913. [11/12. 1912.] Chem. Abt. des GEORG SPEYER-Hauses Frankfurt a. M.) BLOCH.

John Armstrong Smythe, *Über die Oxydation einiger Benzylverbindungen des Schwefels*. (Vgl. SMYTHE, FORSTER, Journ. Chem. Soc. London 97. 1195; C. 1910. II. 1045.) Es wurde die Einw. von H_2O_2 auf Benzylsulfid, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{S}$, Benzylsulfoxyd, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{SO}$, Benzylsulfon, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{SO}_2$, Benzyldisulfid, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 \cdot \text{S})_2$, Benzylsulfoxid, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 \cdot \text{SO})_2$, Benzylmercaptan, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 \cdot \text{SH}$ u. Benzylbenzoylsulfid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{COC}_6\text{H}_5$, studiert. Von diesen Verb. ist nur das Sulfon gegen H_2O_2 beständig. Das Sulfid wird oxydiert, je nach der Menge des Oxydationsmittels zum Sulfoxyd oder zum Sulfon, u. das Sulfoxyd wird in das Sulfon umgewandelt. In merklichem Gegensatz zu diesen einfach geschwefelten Verb. stehen diejenigen Verb., welche 2, 3 oder 4 Schwefelatome aneinander gebunden enthalten. Die Oxydation führt hier immer zu einer Spaltung der Schwefelkette, zur B. von Benzaldehyd, von einfach geschwefelten Verb., von Schwefelsäure und von Benzylsulfosäure. Doch ist der Grad der möglichen Spaltung immer begrenzt, denn die Menge der gebildeten Schwefelsäure ist ungefähr konstant, wenn auch die Menge der anderen Reaktionsprod. beträchtlich variieren kann. Es liefert z. B. Benzylsulfid bei der Oxydation Benzylsulfoxid, Benzaldehyd, Schwefelsäure und Benzylsulfosäure; die Ausbeute an Disulfoxid betrug bei 4 Vers. 12, 56, 64 und 72% des oxydierten Materials, die Ausbeute an Schwefelsäure dagegen 17,7, 13,5, 13,1 u. 16,8%. Die Rk. scheint so zu verlaufen, daß zuerst eine Oxydation zum Disulfoxid eintritt, dann eine Hydrolyse dieser Verb. folgt zu den Verb. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 \cdot \text{SOH}$ u. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2\text{H}$ (vgl. FROMM, PALMA, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3308; C. 1906. II. 1602); die Verb. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{OH}$ wird sofort durch H_2O_2 oxydiert zu Benzylsulfosäure u. die Benzylsulfinsäure zers. sich wieder in Benzylsulfoxid, Benzaldehyd und SO_2 . SO_2 wird in Ggw. von H_2O_2 sofort oxydiert zu Schwefelsäure. Die Summengleichung der Teilrkk. wäre:



Von den 5 Mol. Disulfoxid werden also 2 regeneriert und $8\frac{1}{3}$ Gramm.-Mol. Sulfosäure und $1\frac{2}{3}$ Gramm.-Mol. Schwefelsäure werden aus 5 Gramm.-Mol. Disulfoxid (oder seinem Äquivalent Disulfid oder Mercaptan etc.) gebildet. Der Betrag an Schwefelsäure berechnet sich so im Falle des Disulfids zu 13,2, im Falle des Mercaptans zu 13,1 und im Falle des Benzoylbenzylsulfids zu 7,2%. Diesen berechneten Werten stehen die gefundenen zu 15,2, bzw. 13,2, bzw. 7,6% gegenüber, also ergibt sich eine zufriedenstellende, die Hypothese stützende Übereinstimmung.

Die Rk. zwischen Benzylmercaptan u. H_2O_2 bildet ein ausgezeichnetes Beispiel für eine stufenweise Oxydation; es werden nacheinander Benzylsulfoxid, Benzylsulfoxyd und Benzylsulfosäure gebildet; die beiden festen Verb. krystallisieren unter Wärmeerw. aus. Die Sulfosäure wird, zum Teil wenigstens, aus dem Disulfoxid gebildet, nicht durch direkte Oxydation des Mercaptans.

Der Ersatz eines Benzyls durch eine Benzoylgruppe im Monosulfid begünstigt nicht die B. von Benzaldehyd, denn das Hauptprod. der Oxydation von Benzoylbenzylsulfid ist Benzoesäure. Diese ist nach der Menge u. Geschwindigkeit ihrer B. zweifellos ein primäres Prod. u. nicht das Resultat der Oxydation von anfangs

gebildetem Benzaldehyd. Die anderen Reaktionsprodd. sind Benzylsulfosäure, Schwefelsäure, Benzaldehyd und Benzyldisulfoxyd, alles Verbb., welche auch bei der Oxydation von Benzylmercaptan sich bilden. Zweifellos wird also die Benzoylverb. zuerst hydrolysiert zu Benzoesäure und Benzylmercaptan, welches letzteres weiter oxydiert wird, wie oben beschrieben.

Es zeigt sich also eine zweifache Tendenz, nämlich das Bestreben des Schwefelatoms, voll oxydiert zu werden, und die Unfähigkeit dazu in viel geschwefelten Verbb., was zu einer Spaltung des Mol. mit Auftreten einfach geschwefelter Verbb. führt.

Bezüglich der im experimentellen Teil niedergelegten Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. (Journ. Chem. Soc. London 101. 2076—82. Nov. 1912. ARMSTRONG Coll. Newcastle-on-Tyne.) BLOCH.

A. Iwanow, Über das *p*-Dioxydiphenylisopentan. *p*-Dioxydiphenylisopentan, $C_{17}H_{20}O_2 = (CH_2)_2 \cdot CHCH_2 \cdot CH(C_6H_4OH)_2$, aus Isovaleraldehyd und Phenol in Ggw. von Salzsäure; F. 154°; Nadeln aus W.; l. in Essigsäure, A., Alkalien. — *Dibenzoyl-p-dioxydiphenylisopentan*, $C_{26}H_{20}(C_6H_4O \cdot COC_6H_5)_2$, aus obiger Verb. mit Benzoylchlorid; Nadeln aus A.; F. 146°. — Der *Dimethyläther des p-Dioxydiphenylisopentans*, $C_8H_{10}(C_6H_4OCH_3)_2$, aus *p*-Dioxydiphenylisopentan mit Methyljodid und KOH in der Wärme; Kp.₁₁ 230—230,5°, dickflüssige M.; D.₄ 1,0627; D.₂₀ 1,0487; gibt bei der Oxydation mit CrO_3 den *Dimethyläther des p-Dioxybenzophenons* und *Anissäure*. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 44. 907—9. 1/7. 1912. Kasan. Organ. Lab. d. Univ.)

FRÖHLICH.

A. Faworski und W. Boshowski, Über die Möglichkeit der Existenz von cyclischen Kohlenwasserstoffen mit dreifacher Bindung im Ring. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 44. 1054—60. — C. 1912. II. 503.)

FRÖHLICH.

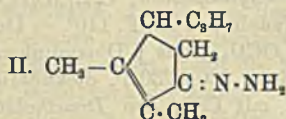
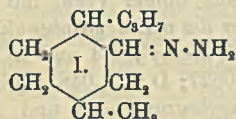
G. Scagliarini, Über einige instabile, durch organische Basen fixierte Nitrite. III. Mitteilung. (II. Mitteilung vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 21. II. 88—92; C. 1912. II. 1093.) Nach einer kurzen Besprechung der einschlägigen Literatur berichtet Vf. über seine Verss. zur Fixierung der in reinem Zustande leicht zersetzlichen und daher bis jetzt kaum gekannten *Nitrite des Hg und Cd mittels Hexamethylentetramin*. Die entstandenen Komplexverbb. enthalten ebenso wie die freien Salze nur wenig Krystallwasser. Ihre Bruttoformeln sind $2Hg(NO_2)_2 \cdot 8H_2O \cdot 3C_6H_{12}N_4$ und $Cd(NO_2)_2 \cdot 2H_2O \cdot C_6H_{12}N_4$. Ferner hat Vf. noch ein Zn-Salz, $Zn(NO_2)_2 \cdot 2H_2O \cdot C_6H_{12}N_4$, dargestellt.

Experimenteller Teil. $2Hg(NO_2)_2 \cdot 8H_2O \cdot 3C_6H_{12}N_4$. B. Man fügt zu einer Mischung von konz. wss. Lsgg. von Mercuriacetat (1 Mol.) u. Hexamethylentetramin (4 Mol.) tropfenweise eine kalt gesättigte $NaNO_2$ -Lsg. Weiße Prismen mit grünem Reflex, lassen sich nur unter partieller Zers. umkrystallisieren. Halten sich, vor Licht geschützt, ca. 1 Monat. — $Zn(NO_2)_2 \cdot 2H_2O \cdot C_6H_{12}N_4$. B. durch Fällen einer konz. Lsg. von $Zn(NO_2)_2$ [aus $ZnSO_4$ u. $Ba(NO_2)_2$] mit Hexamethylentetramin (4 Mol auf 1 Metallatom); ziemlich beständige Prismen, lassen sich aber ihrer großen Löslichkeit wegen nicht umkrystallisieren. — $Cd(NO_2)_2 \cdot 2H_2O \cdot C_6H_{12}N_4$. B. wie das Zn-Salz. Farblose, beständige Prismen, leichter l. als das Zn-Salz. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 21. II. 640—43. 3/11. [29/10.*] 1912. Bologna. Allgem. Chem. Inst. d. Univ.) CZENSNY.

N. Kishner, Über die Reinigung gesättigter Kohlenwasserstoffe mittels $KMnO_4$. Die Anwendung des $KMnO_4$ zur Entfernung von einem gesättigten KW-stoff beigemischten ungesättigten KW-stoffen ist nicht immer zuverlässig, da mitunter die Verunreinigungen äußerst schwer auf $KMnO_4$ reagieren, und bei verstärkter An-

wendung beträchtliche, nicht gewünschte Oxydationen vor sich gehen. Aus einer Mischung von Menthan, z. B. mit optisch-aktiven Verb., wie Menthen und Limonen, konnten letztere kaum durch Oxydation entfernt werden; die Mischungen verhielten sich wie gesättigte Körper. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 44. 1748 bis 1753. 8/12. [August.] 1912. Tomsk. Organ. Lab. d. Technolog. Inst.) FRÖHLICH.

N. Kishner, Über die Zersetzung von Alkylidenhydrazinen. (Vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 44. 849; C. 1912. II. 1925.) *Menthylidenhydrazin*, $C_{10}H_{18}N_2$ (I.), aus 150 g Menthan und 80 g Hydrazinhydrat (90%ig.) in 250 cem absol. A. durch 3-stdg. Erwärmen; Kp.₇₅₃ 248–249°; Kp.₃₀ 144°; D.²⁰ 0,9333; $n_D = 1,4940$; $[\alpha]_D = -52,45^\circ$. — *l-Menthazin*, $C_{10}H_{18} : N \cdot N : C_{10}H_{18}$, als Nebenprod. bei obiger Rk.; Nadeln; F. 50–51°; $[\alpha]_D = -96,11^\circ$ in Bzl. — *l-Menthazin* entsteht auch beim Erhitzen des Menthylidenhydrazins in Ggw. von platinirten Tonstücken. — *Menthan*, $C_{10}H_{20}$, entsteht durch Erhitzen des Menthylidenhydrazins mit festem KOH in Ggw. von platinirten Tonstücken; Kp.₇₅₉ 171°; D.²⁰ 0,7963; $[\alpha]_D = \pm 0^\circ$; $n_D = 1,4375$. — *Isothujylidenhydrazin*, $C_{10}H_{18}N_2$ (II.), aus Isothujon und Hydrazinhydrat in



alkoh. Lsg. in der Wärme; Kp.₁₇ 143–144°; Kp.₂₅ 152–153°; D.²⁰ 0,9579; $n_D = 1,5328$. — *Azin des Isothujans*, $C_{10}H_{18} \cdot N_2 \cdot C_{10}H_{18}$, durch Erhitzen von Isothujylidenhydrazin mit KOH; F. 161–162°; gelbe Nadeln aus Methylalkohol; beim Kochen mit H_2SO_4 (20%ig.) entsteht *Isothujan* zurück. Ein KW-stoff vom Kp.₇₅₁ 168–170°; D.²⁰ 0,8239; $n_D = 1,4614$; von der Zus. $C_{10}H_{18}$ (?) oder $C_{10}H_{16}$ entstand bei obiger Rk. nur in geringer Menge.

Carvylidenhydrazin, $C_{10}H_{14} : N \cdot NH_2$, aus Carvon und Hydrazinhydrat in alkoh. Lsg. wurde nicht in reinem Zustande erhalten, da bei der Dest. Zers. auftrat. Beim Erhitzen des Rohprod. mit KOH erhält man einen KW-stoff, $C_{10}H_{16}$, Kp.₇₄₉ 175–176°; D.²⁰ 0,8361; $n_D = 1,4678$; $[\alpha]_D = -36,74^\circ$ (Dipenten?). — *Verbindung* (Dibromhydrat des Dipentens), $C_{10}H_{16} \cdot 2HBr$, aus obigem KW-stoff mit HBr in Lsg. von Eg. F. 63°. — β -Nitroschlorid des *l-Limonens*, aus obigem KW-stoff mit Äthylnitrit u. HCl; F. 105°; Krystalle aus Chlf.; $[\alpha]_D = -215,6^\circ$ in Chlf. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 44. 1754–59. 8/12. [30./9.] 1912. Tomsk. Organ. Lab. des Technolog. Inst.)

FRÖHLICH.

N. Kishner, Über einige Umwandlungen des Thujans. 2. Mitteilung. (Vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 1159; C. 1912. I. 1457.) Frühere Unters. wurden fortgesetzt. Benutzt wurde reines Thujan, das aus Thujylidenhydrazin hergestellt worden war. Bei der Behandlung des Thujans mit rauchender Bromwasserstoffsäure entstehen, je nach der Zeitdauer der Einw., verschieden stabile Bromide: 1. Nach 3-stdg. Einw. erhält man ein Bromid, $C_{10}H_{19}Br$, das durch Erhitzen mit KOH zwei KW-stoffe gibt: *Verbindung* $C_{10}H_{18}$, Kp.₇₅₃ 160–161,5°; D.²⁰ 0,8082; $n_D = 1,4490$; $[\alpha]_D = +15,59^\circ$; und eine *Verbindung* $C_{10}H_{18}$; Kp.₇₅₂ 167–170°; D.²⁰ 0,8188; $n_D = 1,4539$; $[\alpha]_D = +2,8^\circ$, wobei die erstere in größerer Ausbeute erhalten wird.

2. Durch 15-stdg. Einw. von rauchender Bromwasserstoffsäure entsteht ein Bromid, $C_{10}H_{19}Br$, das bei der Dest. mit Anilin zwei KW-stoffe gibt: *Verb.* $C_{10}H_{18}$, Kp.₇₅₃ 160–162°; D.²⁰ 0,8093; $n_D = 1,4494$; $[\alpha]_D = +3,67^\circ$; und *Verbindung*, Kp.₇₅₁ 167,5–170°; D.²⁰ 0,8171; $n_D = 1,4555$; $[\alpha]_D = +2,4^\circ$; beide KW-stoffe

geben bei der Reduktion nach SABATIER einen *KW*-stoff $C_{10}H_{20}$, Kp_{753} 161—163°; D_{20}° 0,7904; $n_D = 1,4319$; $[\alpha]_D = -1,29^{\circ}$; und Kp_{753} 162—163°; D_{20}° 0,7902; $n_D = 1,4336$; $[\alpha]_D = -1,21^{\circ}$. (Journ. Russ. Phys.-chem. Ges. 44. 1759—62. 8/12. [23/9.] 1912. Tomsk. Organ. Lab. d. Technolog. Inst.) FRÖHLICH.

W. Ipatjew, *Über Zusammenwirken der Katalysatoren. Reduktions- und Oxydationskatalyse*. 1. Mitteilung. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 44. 1675—91. — C. 1913. I. 157.) FRÖHLICH.

W. Ipatjew und Routala, *Dehydratation des Hexahydro-o-kresols in Gegenwart von Al_2O_3 und CuO* . 2. Mitteilung. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 44. 1692—95. — C. 1913. I. 159.) FRÖHLICH.

W. Ipatjew und N. Matow, *Über Zusammenwirken der Katalysatoren. Hydrogenisation der Terpene*. 3. Mitteilung. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 44. 1695 bis 1703. — C. 1913. I. 158.) FRÖHLICH.

Roure-Bertrand fils, *Summarische Untersuchung einiger ätherischer Öle. Äth. Öl aus Calamintha Nepeta*. Das Öl wurde im Laufe des Sommers 1912 in Sizilien mittels Wasserdampf destilliert; Ausbeute 0,1426%. Bräunliches Öl mit einem an Poleiöl erinnernden Geruch, l. in $\frac{1}{2}$ und mehr Vol. 80%ig. A., in 2 Vol. 75%ig. und 3 Vol. 70%ig. A., D_{20}^{15} 0,9249, $[\alpha]_D = +17^{\circ} 48'$, $[\alpha]_D$ des acetylierten Öls = $+9^{\circ} 40'$, SZ. 1,4, VZ. 12,6, Ester, ber. als Menthylacetat 4,4%, VZ. des acetylierten Öles 48,5, Gesamtalkohol, ber. als Menthol 14,0%, Gesamtketon ca. 47%, darunter 20% Pulegon. VZ. des reduzierten und dann acetylierten Öles 190,4, $[\alpha]_D$ des reduzierten Öles = -18° . — *Lemongrasöl* von Mayotte. Untersucht wurden 2 von Andropogon Citratus stammende Öle, die im gleichen Vol. 96%ig. A. l. waren, mit größeren Mengen dieses A. aber milchige Fl. gaben. D_{20}^{15} 0,9072, 0,8877, $[\alpha]_D = -0^{\circ} 4' - 0^{\circ} 6'$, Aldehydgehalt 75,5%, 78%, unl. in 90%ig. A. — *Basilicumöl* von Mayotte. Untersucht wurden 2 Proben, von denen die eine bräunlich, die andere nahezu farblos war. Die Öle waren in 3 und mehr Vol. 80%ig. A. l.; der Geruch war fein und erinnerte gleichzeitig an Esdragol und Anethol. D_{20}^{15} 0,9677, 0,9630, $[\alpha]_D = +0^{\circ} 58'$, $+0^{\circ} 56'$, SZ. 1,4, 0,7, VZ. 5,6, 6,3, Ester, ber. als Linalylacetat 1,9, 2,2%. (Wiss. u. industr. Berichte von ROURE-BERTRAND fils [3] 6. 73—76. Okt. 1912. Grasse.) DÜSTERBEHN.

Martin Onslow Forster und Biman Bihari Dey, *Hydrazoxime des Benzils und Diacetyls*. Während Benzil- α -monoxim durch Hydrazinhydrat in Benzilhydrazon verwandelt wird, wobei die Additionsverb. $C_6H_5 \cdot C(NH \cdot OH)(NH \cdot NH_2) \cdot CO \cdot C_6H_5$ als Zwischenprod. auftreten dürfte, liefert Benzil- β -monoxim Benzilhydrazoxim; nach AUWERS und SIEGFRIED (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 26. 788) verhält sich Phenylhydrazin gerade umgekehrt. Stereoisomerie wurde bei dem Hydrazoxim wie auch beim Diacetylhydrazoxim nicht mit Sicherheit beobachtet. Die alkal. Lsg. des Benzilhydrazoxims ist farblos, die seiner Acylderivate aber gelb; die Ursache der Farbe liegt also in der Gruppe $:N \cdot NH \cdot CO \cdot X$, die bei der Salzbildung in $:N : N : C(OH) \cdot X$ übergeht. — *Benzilhydrazoxim*, $C_{14}H_{13}ON_3 = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C(:N \cdot NH_2) \cdot C_6H_5$, aus 15 g Benzil- β -monoxim in 50 ccm A. bei 4-stdg. Erhitzen mit 8 g 60%ig. Hydrazinhydrat, Tafeln aus A., F. 170°, ll. in A., Aceton, Ä., l. in 8 Tln. h. Chlf., swl. in Bzl., unl. in PAe.; die Lsg. in wss. Alkali ist farblos; reduziert ammoniakal. Ag-Lsg., aber nicht FEHLINGSche Lsg. — *Formylderivat*, $C_{10}H_{13}O_2N_3$, aus dem Hydrazoxim beim Erwärmen mit Ameisensäure (D. 1,2), Krystalle aus verd. A., F. 211°, unl. in W., Bzl., PAe., l. in Ä., Chlf.; die alkal. Lsg. ist gelb. — *Diacetylderivat*,

$C_{18}H_{17}O_3N_3$, aus dem Hydrazoxim und Acetanhydrid, Nadeln aus A., F. 170°, wl. in A., Chlf., Bzl., unl. in Ä.; die Lsg. in w. wss. Alkali ist gelb. — *Benzoylderivat*, $C_{21}H_{17}O_3N_3$, aus dem Hydrazoxim in A. und Benzoylchlorid, Krystalle aus verd. Pyridin, F. 231° (Zers.) nach dem Gelbwerden bei 227°, swl. — *Acetonderivat*, $C_{17}H_{17}ON_3$, aus dem Hydrazoxim beim Kochen mit Aceton, gelbliche Nadeln aus verd. A., F. 150,5°, ll. in organischen Fll. außer Bzl. — *Benzalderivat*, $C_{21}H_{17}ON_3$, gelbe Nadeln aus A., F. 202° (Zers.), wl. in A., Ä., Chlf., Aceton, unl. in PAe.

Diacetylhydrazoxim, $C_8H_9ON_3 = CH_3 \cdot C(\text{NOH}) \cdot C(\text{N} \cdot \text{NH}_2) \cdot CH_3$, aus Diacetylmonoxim in A. und Hydrazinhydrat bei 24-stgd. Stehen, bildet ein Gemisch von weißen Nadeln u. Prismen aus Bzl. mit unbestimmtem F.; beim Umkrystallisieren erhält man schließlich nur Prismen, F. 140°, l. in h. W., ll. in A., l. Ä., wl. in Bzl., Chlf.; die alkal. Lsg. ist farblos; reduziert ammoniakal. Ag-Lsg. und FEHLINGSche Lsg.; gibt mit FeCl_3 eine intensiv blutrote Färbung, die durch SS. aufgehoben wird; sublimiert unter teilweiser Zers. — *Diacetylderivat*, $C_8H_9O_2N_3$, weiße Nadeln aus A., F. 182°, ll. in organischen Fll. außer Bzl., die alkal. Lsg. ist farblos. — *Benzoylderivat*, $C_{11}H_{13}O_2N_3$, aus Diacetylmonoxim u. Benzoylhydrazin in W., Krystalle aus A., F. 201°, ll. in A., Aceton, wl. in Ä., Chlf., unl. in Bzl., PAe. — *Acetonderivat*, $C_7H_{13}ON_3$, Nadeln aus Aceton, F. 110°, verwandelt sich leicht in das Azin (s. unten). — *Benzalverb.* $C_{11}H_{13}ON_3$, aus 4 g Benzaldehyd und 4,5 g Hydrazoxim in 30 ccm Methylalkohol bei 40–50°, gelbliche Krystalle aus A., F. 107°. — *Azin* des Diacetylmonoxims, $C_8H_{14}O_2N_4 = [\text{CH}_3 \cdot C(\text{NOH}) \cdot C(\text{CH}_3) \cdot \text{N}]_2$, aus dem Hydrazoxim beim Schütteln mit 5%ig. HCl oder bei Einw. von Essigsäure und NaNO_3 , oder beim Kondensieren mit Diacetylmonoxim, gelbe Krystalle aus A. + Ä., F. 230° (Zers.), unl. in PAe., l. in Pyridin, Ä., in anderen Fll. wl. (Journ. Chem Soc. London 101. 2234–40. Nov. 1912. London. South Kensington, Royal College of Science.)

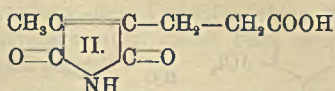
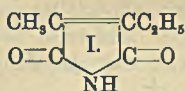
FRANZ.

Em. Bourquelot und M. Bridel, *Über die Zersetzungstemperatur des Emulsins in Äthylalkohol von verschiedener Stärke.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 319; C. 1912. II. 1283.) Vff. haben aus 2, bzw. 4%ig. wss. Emulsinmacerationen und A. Lsgg. von 0,20 g Emulsin in 100 ccm 10–95%ig. A. hergestellt. Die Lsgg. in 10%ig. A. waren klar, diejenigen in 20–60%ig. A. mehr oder weniger trübe, diejenigen in stärkerem A. schieben Emulsin direkt ab. Diese Fll. wurden auf Temp. von 15–70° erhitzt in der Weise, daß in je 2 Minuten die Temp. um einen Grad stieg. Es ergab sich, daß eine Emulsinlsg. in 10%ig. A. erst zwischen 55 und 60° am Wirksamkeit zu verlieren beginnt und vor 70° völlig zers. ist. Im allgemeinen verlieren die alkoh. Emulsinlsgg., in denen eine Fällung von Emulsin nicht stattgefunden hat, bei einer um so niedrigeren Temp. ihre Wirksamkeit, je stärker der A. ist. In mit 60–95%ig. A. hergestellten Lsgg., in denen das Emulsin ausgefällt worden ist, scheint die Widerstandsfähigkeit des letzteren gegen die zerstörende Wrkg. der Hitze eine größere zu sein, was ohne Zweifel auf den physikalischen Zustand, in dem sich das Enzym hier befindet, zurückzuführen ist. — Die Resultate werden vielleicht etwas verschieden sein, wenn man dem A. das Emulsin in Pulverform zusetzt. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 7. 27–31. 1/1.)

DÜSTERBEHN.

Hans Fischer und F. Meyer-Betz, *Zur Kenntnis der Porphyrinbildung.* I. Mitteilung. Da die nach NENCKI dargestellten beiden Porphyrine, das Hämatorporphyrin und das Mesoporphyrin, spektroskopisch sich nicht unterscheiden, ist bis dahin nicht festgestellt, welcher der beiden Körper in dem im Harn unter pathologischen Verhältnissen vorkommenden Porphyrin vorliegt. In Ermangelung eines Hämatorporphyrinpatienten wurden die künstlichen Porphyrine untersucht. Einheitlich krystallisiertes Mesoporphyrin wurde der Oxydation und Reduktion unter-

worfen. Bei der Oxydation wurde *Methyläthylmaleinimid* (I.) u. *Hämaminsäure* (II.) erhalten:



Bei der Reduktion wurden außer den Spaltprodd., die bei der Reduktion des Hämins entstehen, auch Phyllopyrrol und das Oxim der Phonopyrrolcarbonsäure erhalten. Demnach ist Mesoporphyrin kein Spaltprod. des Hämins, sondern ein einfaches Reduktionsprod. des des Eisens beraubten Hämins, und die Entstehung des Porphyrinspektrums ist durch die Eliminierung des komplex gebundenen Fe bedingt.

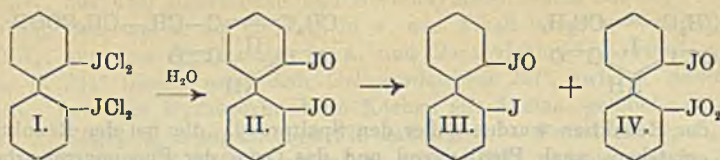
Bei der Mesoporphyrinbildung aus Hämatoporphyrin, das sich vom ersteren durch ein Mehr von 2 Sauerstoffatomen unterscheidet, ist eine Reduktion zweier alkoh. Hydroxylgruppen anzunehmen, die sich durch Wasseranlagerung von zwei Doppelbindungen des Hämins gebildet haben. Hieraus erklärt es sich, daß es auf keine Weise gelang, aus Hämatoporphyrin, auch nach vorausgegangener Reduktion mit Natriumamalgam, und aus mit Natriumamalgam reduziertem Hämin Methyläthylmaleinimid zu erhalten. Die beiden Porphyrine unterscheiden sich auch biologisch. Während das Hämatoporphyrin nach subcutaner Injektion bei Bestrahlung des Tieres infolge photobiologischer Sensibilisation stark giftig wirkt, besitzt reines kristallisiertes Mesoporphyrin geringe Giftwrkg., wirkt aber nicht im mindesten zersetzend. Das aus Hämin durch Reduktion mit Amalgam und nachfolgende Oxydation dargestellte Porphyrin hatte die gleiche Wrkg. wie das Hämatoporphyrin.

Experimenteller Teil. Es wird zunächst eine Modifikation der Darst. von *Mesoporphyrin* aus Hämin mit Jodwasserstoff nach NENCKI und ZALESKI ausführlich beschrieben, worüber das Original einzusehen ist. *Mesoporphyrin* liefert bei Reduktion mit Jodwasserstoffessig und Jodphosphonium I. *Hämopyrrol*; isoliert als Pikrat vom F. 118—120°. II. *Phonopyrrolcarbonsäure*; isoliert als Pikrat vom Zersetzungspunkt 158—160° und als Oxim in charakteristischen Kugeln; III. die *isomere Phonopyrrolcarbonsäure*, isoliert als Oxim in rosettenartig angeordneten, wetzsteinähnlichen Kristallen, die auch beim Bilirubinabbau erhalten wird (vgl. FISCHER, BARTHOLOMAEUS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1917; C. 1912. II. 719). Durch Reduktion des Mesoporphyrins mit PbO₂ in schwefelsaurer Lsg. wurden erhalten: *Methyläthylmaleinimid* vom F. 68° u. *Hämaminsäure* vom F. 114°. Durch Reduktion von Hämin mit Natriumamalgam und nachfolgende Oxydation mit PbO₂ in schwefelsaurer Lsg. wird neben Hämaminsäure ein kristallisierter Körper erhalten, der oberhalb 100° schmilzt. Anschließend sind ausführliche Tiervers. beschrieben. (Ztschr. f. physiol. Ch. 82. 96—108. 12/11. [18/9.] 1912. München. II. Mediz. Klinik.)

FÖRSTER.

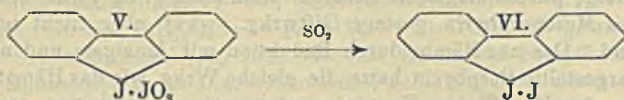
L. Mascarelli, *Freiwillige Bildung jodhaltiger Basen, welche Jod in einem fünfatomigen heterocyclischen Ring enthalten*. Durch mehrmonatliches Aufbewahren des Tetrachlorids des *o,o'*-Dijodosodiphenyls (I.), sowie des *o,o'*-Dijodosodiphenyls selber (II.) unter W. hat Vf. eine Lsg. erhalten, aus welcher durch Behandeln mit SO₂ *Diphenylenjodoniumjodid* (VI.) in Gestalt eines hellgelben Pulvers gefällt wurde. Zur Erklärung nimmt Vf. im Falle des Tetrachlorids an, daß dieses durch W. hydrolytische Spaltung in HCl und Dijodosodiphenyl (II.) erleidet. In der zweiten Phase der Rk. findet gleichzeitig Reduktion zu einer Jodidjodosoverb. (III.) u. Oxydation zu einer Jodosojodosoverb. (IV.) statt (über ein ähnliches Verhalten von Jodosoderivaten vgl. auch WILLGERODT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 1826; C. 94.

II. 374). Aus dieser letzteren (IV.) entsteht dann durch Ringschluß Diphenylenjodoniumjodat (V.), welches zuletzt durch SO_2 zum Diphenylenjodoniumjodid (VI.)



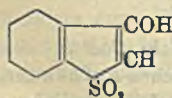
reduziert wird. Die Erklärung des Vfs. ist analog derjenigen, welche FORSTER u. SCHAEPPi (vgl. Journ. Chem. Soc. London 101. 1359; C. 1912. II. 1441) für die freiwillige Umwandlung des o-Jodosotriazobenzols, $\text{N}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{JO}$, bei längerem Aufbewahren geben. Wie leicht gerade bei diesen Diphenylderivaten die B. des Fünf-ringes stattfindet, erbellt aus der Tatsache, daß das diaziotierte o,o'-Diaminodiphenyl schon beim Behandeln mit alkal. Jodkaliumlsg. in ein Derivat der Diphenylenjodoniumbase übergeht. Aus dem Diphenylenjodoniumjodid wird durch Behandeln mit feuchtem Silberoxyd, die leicht lösliche, stark alkal. reagierende Jodoniumbase in Freiheit gesetzt.

Experimenteller Teil. Diphenylenjodoniumjodid, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{J}$, (VI.). B. durch mehrmonatliches Stehen von o,o'-Dijodosodiphenyl, bezw. seines Tetrachlorids unter W. Hellgelbes, schweres Pulver aus W.:



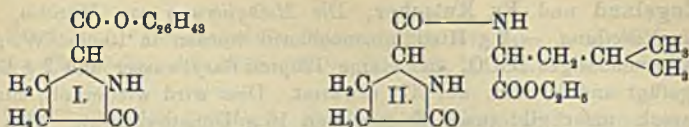
(Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 21. II. 617—20. 3/11. 1912; Gazz. chim. ital. 43. I. 26—30. 30/1. 1913. [29/11. 1912.] Bologna. Allgem. Chem. Inst. d. Univ.)
CZENSNY.

Maurice Lanfry, Über die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Oxythionaphthen, Oxythionaphthencarbonsäure und Thioindigo. (Vgl. S. 27.) Oxythionaphthen wurde mit H_2O_2 in alkal. und in saurer Lsg. behandelt; in alkal. Lsg. entstehen mit H_2O_2 Thioindigo und ein roter, sich wie eine S. verhaltender Körper, welcher blaue Alkali- und Silbersalze und ein violettes Ba-Salz bildet. Diese Verb. bildet sich auch in geringer Menge, wenn die alkal. Lsgg. des Oxythionaphthens der Luft ausgesetzt werden. In saurer (Eisessig-) Lsg. bildet sich ebenfalls Thioindigo, sowie eine um 2 Atome O reichere Verb. $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2\text{S}$; Nadeln (aus verd. Essigsäure); F. 139°; l. in Ä., Bzl., wl. in A. und PAe., swl. in W.; l. sich in H_2SO_4 von 65° Bé ohne Färbung u. gibt keine Indophenolrk.; verhält sich neutral gegen Lackmus; l. sich in Alkalien und Alkalicarbonatlsgg. Die beiden neuen O-Atome dürften an den Schwefel gebunden sein. Die Verb. wäre danach ein S-Dioxyoxy-3-thionaphthen (vgl. nebenst. Formel). — Beim Na-Salz der Oxythionaphthencarbonsäure bilden sich $\frac{2}{3}\%$ Thioindigo; der Phenolcharakter verschwindet; der größte Teil wird verharzt. — Fein verteilter Thioindigo, sowie dessen Sulfosäurederivate l. sich beim Kochen in Eg. mit H_2O_2 , liefern aber nur harzige Prodd. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 1517—19. [23/12.* 1912].)
BLOCH.



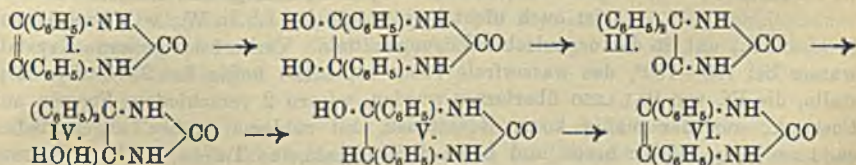
Emil Abderhalden und Erich Wurm, Fortgesetzte Studien über die Pyrrolidincarbonsäure und aus ihr aufgebaute Polypeptide. Die Entscheidung der Frage, ob Pyrrolidincarbonsäure ein regelmäßiger Bestandteil der Eiweißkörper ist, ist

wichtig, da die Säure, die als solche einen Aminostickstoff besitzt, bei Behandlung mit HCl Glutaminsäure gibt. Ihr Vork. im Eiweißmolekül kann somit bei Best. des Aminostickstoffs eine unrichtige Beurteilung des Verlaufes einer Fermenthydrolyse bewirken. Die hergestellten Derivate wurden durch Best. des Aminostickstoffs nach VAN SLIKE auf ihre Reinheit geprüft.



Experimenteller Teil. *Pyrrolidonyläthylester*, B. aus Pyrrolidonylchlorid u. A. Ausbeute: 70% der Theorie; erweicht bei 45° und schm. bei 52–53°. — *Pyrrolidonylcholesterin* (I.). Durch 1/2-stdg. Kochen einer Lsg. von sorgfältig getrocknetem Cholesterin und Pyrrolidonylchlorid in Chlf.; weiße, verfilzte Nadelchen aus A.; sintert von 199–203° zu trübem Öl, schm. bei 205°; ll. in Chlf.; zll. in Ä.; swl. in k. Methyl- u. Äthylalkohol I, leichter l. in h.; unl. in W. u. PAe. — *d,l-Pyrrolidonyl-d-alaninester*, durch Hinzufügen von d,l-Pyrrolidonylchlorid zu einer Lsg. von d-Alaninester in Chlf.; Ausbeute: 36,7% der Theorie; feine, zu Rosetten angeordnete Nadeln durch PAe.-Zusatz zur Chlf.-Lsg.; F. 125,5° (korr.); ll. in W., Methyl- und Äthylalkohol, Chlf., Aceton, Essigester und Bzl.; fast unl. in Ä. und PAe. — *d,l-Pyrrolidonyl-d,l-leucinester* (II.). Durch Hinzugeben von Pyrrolidonylchlorid zur trocknen Chlf.-Lsg. des d,l-Leucinesters; Ausbeute 44% der Theorie; weiße, mkr. Prismen aus Essigester; F. 115–117° (korr.); all. in W., Methyl- und Äthylalkohol; ll. in Aceton, Benzol und h. Essigester; wl. in k. Essigester; unl. in Ä. und PAe. (Ztschr. f. physiol. Ch. 82. 160–66. 12/11. [23/9.] 1912. Halle a. S. Physiol. Inst. d. Univ.) FÖRSTER.

Heinrich Biltz und Karl Seydel, *Ein neues Beispiel der sogenannten umgekehrten Pinakolinumlagerung*. Entsprechend nachstehendem Schema wird 4,5-Diphenylglyoxalon (I.) durch HNO₃ zu 4,5-Diphenylglyoxalonyglykol (II.) (LIEBIGS Ann. 368. 164; C. 1909. II. 1461) oxydiert, das sich unter dem Einfluß von Alkalien durch normale Pinakolinumlagerung in 5,5-Diphenylhydantoin (III.) überführen läßt. Bei energischer Reduktion von letzterem, mit HJ (D. 1,67) und rotem P im Rohr bei 170–180°, entsteht neben Diphenylessigsäure und Diphenylmethan als Spaltungsstücken auch 4,5-Diphenylglyoxalon. Der Verlauf der Rk. ist entsprechend Formel III–VI. aufzufassen, entspricht also völlig der Reduktion von Pinakolin; IV. und V. konnten nicht gefaßt werden. Aus der B. der Spaltungs-

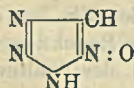


stücke ergibt sich, daß die beiden Phenyle im Diphenylhydantoin an einem C-Atome stehen. — Bei der Reduktion von 5,5-Diphenylhydantoin durch Dest. über Zn-Staub entsteht *Diphenylmethan* (Kp. 265°, F. 25–26°) und *Benzonitril* (Kp. 190–192°); die B. des letzteren erklärt sich durch vorübergehende umgekehrte Pinakolinumlagerung zu 4,5-Diphenylglyoxalon, das bei der Zn-Staub-Dest. Benzonitril liefert. — *5,5-Bis-p-bromphenylhydantoin* ist gegen HJ u. P noch widerstandsfähiger als der nicht bromierte Stoff; erst beim Erhitzen mit konz. HJ (D. 1,96) u.

P auf 210—220° trat Umsetzung ein. Sicher konnte hier nur *Bis-p-bromphenylmethan* nachgewiesen und das Entstehen von *Bis-p-bromphenylelessigsäure* und *Bis-p-bromphenylglyoxalon* wahrscheinlich gemacht werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 138—42. 18/1. 1913. [31/12. 1912.] Kiel. Chem. Univ.-Lab.) BUSCH.

R. Engeland und Fr. Kutscher, *Die Methylierung von Histidin, Arginin, Lysin*. 1. Mitteilung. — 2 g Histidinmonochlorid werden in 10 ccm W. gel., der Fl. wird überschüssiges BaCO₃ und einige Tropfen Barytwasser und 2 g Dimethylsulfat zugefügt und 10 Min. auf 37° erwärmt. Dies wird wiederholt, bis die Fl. keine Diazork. mehr gibt (nach Zugabe von 16 g Dimethylsulfat). Man filtriert, säuert mit konz. HCl an und dampft am Wasserbade ein unter Zugabe von überschüssigem BaCl₂. Den Rückstand nimmt man in absol. A. auf, filtriert, fällt mit alkoh. Platinechloridslg. Die Fällung wird mit H₂S zers., das Filtrat mit 20%ig., wss. Goldchloridslg. gefällt, die Fällung aus verd. HCl umkrystallisiert. Glänzende Nadeln, F. 220° unter Aufschäumen und Schwarzwerden. Zus. des Aurats des *Pentamethylhistidins*, C₁₁H₄₁N₅H₂·Au₂Cl₆. Das Chlorid krystallisiert nicht, ll. in A. und W. gibt keine Diazork. — Die freie Base ist außerordentlich leicht zersetzlich. Beim Eindampfen hinterbleibt eine in langen Nadeln krystallisierende M., wl. in k. A. — Aus dem Filtrat des Pentamethylhistidinaurats krystallisiert ein zweites Aurat, dessen Zus. zu einem Tetramethylhistidinaurat stimmt: C₁₀H₁₀N₃O₂·Au₂Cl₆. In gleicher Weise wurde das *Arginin* (1,5 g) mit Dimethylsulfat (14 g), Bariumcarbonat und Barytwasser behandelt. Das gewonnene Aurat krystallisiert in kurzen Nadeln, schm. bei 173—175° zu einer klaren Fl. Es wurden 4 Methylgruppen aufgenommen, von denen 3 an den N der Seitenkette, eine an eines der N-Atome des Guanidinkerns getreten. Zus.: C₁₀H₃₄N₄O₂·Au₂Cl₆. — Weiterhin wurden 2 g freies Lysin mit 16 g Dimethylsulfat, Bariumcarbonat und Barytwasser methyliert. Das swl. Aurat schm. 208°. Zus.: C₁₄H₃₄N₂O₂·Au₂Cl₆. Wahrscheinlich handelt es sich hier um das krystallwasserhaltige Aurat des Äthylesters des Hexamethyllysins. (Ztschr. f. Biologie 59. 415—19. 17/12. [17/10.] 1912. Marburg. Physiol. Inst. Physiol.-chem. Abt.) RONA.

Aristide Rosati, *Krystallographische Studie über das Natriumsalz des Isooxytetrazols*. Vf. hat das Na-Salz des von F. CARLO PALAZZO aus Natriumfulminat und Stickstoffwasserstoffsäure erhaltenen *Isooxytetrazols* (siehe nebensteh. Formel) (vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 19. I. 218—22; C. 1910. I. 1794) einer krystallographischen Unters. unterzogen. Das Salz CHON₃·Na + 3H₂O scheidet sich aus der wss., alkal., NaN₃-haltigen Lsg. ab. Zerfließt nicht u. ist auch nicht hygroskopisch. Ll. in W., wl. in verd., unl.



in absol. A., unl. in den organischen Lösungsmitteln. Verliert das gesamte Krystallwasser bei 120—130°, das wasserfreie Prod. explodiert heftig bei 240°. Die Krystalle, die Vf. von PALAZZO überlassen wurden, wiesen 2 verschiedene Formen auf. Form A, aus der mäßig konz. Reaktionsfl. bei ruhigem Stehen abgeschieden, ca. 1 cm lange, 1/2 cm breite und 1 mm dicke, strohgelbe Tafeln, triklines System, pinakoidal. a : b : c = 1,2494 : 1 : 0,8521; α = 130° 6'; β = 114° 47'; γ = 79° 34 1/2'; beobachtete Formen vgl. Original.

Form B, aus der sehr konz. Reaktionsfl. bei sehr rascher Abscheidung erhalten, transparente, farblose Tafeln, im Mittel 4 mm hoch, 2 mm lang und 1/2 mm dick, triklines System, pinakoidal. a : b : c = 0,6798 : 1 : 1,0834; α = 54° 53'; β = 124° 32 1/2'; γ = 121° 43'; beobachtete Formen vgl. Original. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 21. II. 645—48. 3/11. [29/10.*] 1912. Rom. Mineralog. Inst. d. Kgl. Univ.) CZENSNY.

E. Léger und Ferdinand Roques, *Über das Carpilin, ein neues Alkaloid des Jaborandum*. (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. S. 174.) Zu berichtigen sind folgende Druckfehler aus C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 1276. *Carpilin*, $[\alpha]_D^{20} = +35^{\circ} 9$; Chlorhydrat, $[\alpha]_D^{22} = +23^{\circ} 1$. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 7. 5—13. 5/1.) DÜSTERBEHN.

W. Ssadikow, *Die biolytische Spaltung des Glutins*. 1. Mitteilung. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 44. 1026—36. — C. 1912. II. 736.) FRÖHLICH.

W. Ssadikow, *Die biolytische Spaltung des Glutins*. 2. Mitteilung. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 44. 1037—53. — C. 1912. II. 736.) FRÖHLICH.

Physiologische Chemie.

E. Busolt, *Untersuchungen über den im Spargelsaft vorkommenden Mannit*. Vf. konnte die Angaben von TOLLENS (Journ. f. Landw. 59. 429; C. 1912. I. 831) bestätigen. Danach ist der Mannit nicht ursprünglich in den Spargeln vorhanden, sondern bildet sich durch Wrkg. von Organismen oder Enzymen, also durch Gärung. (Journ. f. Landw. 60. 393—96. 28/12. 1912. Bonn-Poppelsdorf. Chem. Inst. d. Landw. Akademie.) KEMPE.

G. D. Elsdon, *Alkoholyse und die Zusammensetzung von Kakaobutter*. Zur Ausführung der Alkoholyse wurde Methylalkohol verwendet, der durch mehrtägiges Stehen gewöhnlichen reinen Methylalkohols über Kalk getrocknet und dann abdestilliert wurde; die Fraktion von 65—72° wurde aufgefangen und mit HCl-Gas gesättigt, bis die Lsg. etwa 2% ihres Gewichtes zugenommen hatte. Es wurden dann 1200 ccm dieses Methylalkohols mit 500 g trockener Kakaobutter etwa 20 bis 25 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Beim Abkühlen schieden sich bereits größere Mengen der Ester ab; die davon abgegossene Lsg. wurde in einen gleichen Raumteil W. gegossen, das Ganze 4-mal mit Ä. ausgeschüttelt und die äth. Lsg. mit den bereits abgeschiedenen Estern vereinigt. Die äth. Lsg. der Ester wurde dann mit einer verd. Lsg. von Na₂CO₃, dann mit W. gewaschen, über geschmolzenem Na₂SO₄ getrocknet u. abdestilliert. Die so von 1 kg Kakaobutter erhaltenen Ester (976 g) wurden in Mengen von je etwa 250 g bei 14 mm Druck fraktioniert destilliert. Das Gewicht der einzelnen Fraktionen, die entsprechend den Kp. der vorhandenen Ester getrennt wurden, wurde festgestellt und danach angenähert die Zus. der Fettsäuren der Kakaobutter berechnet wie folgt (%): Capronsäure 2, Caprylsäure 9, Caprinsäure 10, Laurinsäure 45, Myristinsäure 20, Palmitinsäure 7, Stearinsäure 5, Ölsäure 2. (The Analyst 38. 8. bis 11. Jan. 1913. [4/12. 1912*.] Birmingham. City Analysts Lab.) RÜHLE.

John K. Thum, *Rhabarber als Farbstoffquelle an Stelle von Hydrastisrhizom*. Hydrastisrhizom ist ein sehr beliebtes Färbemittel für Desinfektionslsgg. Ihr hoher Preis veranlaßte Vf. nach Ersatzpräparaten zu fahnden. Ein 3% ig. alkoh. Auszug von Rhabarber gibt fast dieselben Farbtöne wie Hydrastis. (Amer. Journ. Pharm. 85. 19. Januar. Philadelphia. Deutsches Hospital.) GRIMME.

T. Chrząszcz und K. Terlikowski, *Über Versuche zur Trennung der Stärke verzuckernden von der Stärke verflüssigenden Kraft, sowie zur Feststellung der Stärke dextrinierenden und der Stärke ausfällenden Kraft der Getreideamylase*. (Vgl. CHRZĄSZCZ, Wehschr. f. Brauerei 28. 510; C. 1911. II. 1868.) Vf. fällten

aus Auszügen verschiedener Getreidearten die Amylase mittels Ammoniumsulfat aus. Die zur Ausfällung nötige Menge $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ist bei verschiedenen Getreidearten verschieden. Bei schwächeren Getreideauszügen gebraucht man bedeutend kleinere prozentige Dosierungen des Salzes als bei mehr konz. Auszügen. Die erhaltenen Amylasepräparate wurden durch Fällung mit steigenden Konzentrationen von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ in Fraktionen zerlegt, deren enzymatische Kraft auf dreifache Weise geschätzt wurde: 1. durch Feststellen ihres Stärke verflüssigenden Vermögens, 2. durch Feststellen ihres Stärke verzuckernden Vermögens, und 3. durch gleichzeitige Unters. des Stärkeabbauprozesses mit einer Jodlag. Die Ungleichmäßigkeit der Verteilung der Stärke verflüssigenden und verzuckernden Kraft sowohl bei den Fraktionen derselben Getreideart, als auch bei den Präparaten verschiedener Getreidearten läßt darauf schließen, daß unter dem Begriffe *Amylase* zwei völlig verschiedene Kräfte zu verstehen sind, von denen die eine auf Stärke verflüssigend, die andere verzuckernd einwirkt. Eine Bestätigung erhält diese Ansicht dadurch, daß sich in den letzten Fraktionen einiger Getreidearten Präparate herstellen ließen, in denen bei ziemlich bedeutender Verzuckerungskraft eine verflüssigende Kraft nicht nachzuweisen war.

Neben der Verzuckerungs- und Verflüssigungskraft tritt noch in den Getreidearten eine Stärke ausfallende Kraft, die *Amylumkoagulase*, auf, in größeren Mengen besonders beim Roggen. Durch sie wird die Best. der Stärke verflüssigenden Kraft erschwert. Sie scheint als eine untrennbare Erscheinung mit der Stärke verflüssigenden und verzuckernden Kraft verbunden zu sein. — Die Veränderung der durch Jod mit Stärke hervorgerufenen Farbenreaktion steht weder mit der Menge des erhaltenen Zuckers, noch mit der Stärke verflüssigenden Kraft im engen Zusammenhange. Es sind daher die Bestimmungsmethoden der enzymatischen Kraft der Amylase, die auf einer Beobachtung der Jodreaktion beruhen, nicht genau. Neben der Stärke verzuckernden und verflüssigenden Kraft nämlich tritt, bis zu einem gewissen Grade unabhängig von ihnen, noch eine dextrinbildende Kraft auf, so daß also zusammen mit der *Amylumkoagulase* vier Kräfte bei Best. des enzymatischen Einwirkens auf die Stärke zu berücksichtigen sind. (Wechschr. f. Brauerei 29. 590—93. 12/10. 607—10. 19/10. 623—26. 26/10. 636—39. 2/11. 1912; Ztschr. f. Spiritusindustrie 35. 635—36. 5/12. 647—48. 12/12. 661—67. 19/12. 671 bis 672. 26/12. [Juli] 1912. Dublany. Lab. der Versuchsstation für Gärungsgewerbe u. der Brennereischule.)

KEMPE.

C. Wehmer, *Merulius lacrymans* und *M. silvester*. Der echte und der wilde Hausschwamm unterscheiden sich nicht nur in der Kultur dadurch, daß der wilde Hausschwamm (*M. silvester*) bei 26° sich noch gut entwickelt, der echte aber nicht, sondern auch hinsichtlich der Pigmentbildung. Der echte Hausschwamm zeigt, besonders auf Zuckernährlegg., in mehrere Monate alten Kulturen eine tief rotbraune Färbung des Mycel (vgl. Ber. Dtsch. Botan. Ges. 30. 321; C. 1912. II. 1292) und eine goldgelbe Färbung der Kulturflüssigkeit. Der wilde Hausschwamm färbt sich nur ganz schwach, seine Kulturflüssigkeit ist farblos bis hellgelb. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 30. 601—4. 24/12. [21/11.] 1912. Hannover. Techn.-Bakter. Lab. des Techn.-Chem. Inst. der Techn. Hochschule.)

KEMPE.

L. Rosenthaler, *Über Wurzelrinden von Cinchonon*. Vf. beschreibt das Aussehen und den anatomischen Bau der Wurzelrinden folgender 4 in Java kultivierten Cinchonasorten: *Cinchona succirubra*, *C. robusta*, *C. ledgeriana* × *succirubra*, *C. ledgeriana*. Sodann teilt Vf. die Ergebnisse der Best. folgender Konstanten mit: W., Alkaloid, Rohfaser, Stärke, Gesamt-N, Extrakt, Asche, in HCl unl. Asche, Alkalinität der Asche, Zus. der Asche, Gefrierpunktserniedrigung des wss. Aus-

zuges, Extraktgehalt des letzteren und mittleres Mol.-Gew. der im wss. Auszug gel. Substanzen. Dieselben Konstanten wurden zum Vergleich an 2 Stammrinden von *Cinchona succirubra* bestimmt. Das Ergebnis dieser Unterss. war, daß charakteristische, durchgreifende Unterschiede zwischen Wurzel- und Stammrinden nicht bestehen. (Apoth.-Ztg. 28. 33—34. 11/1. 41—42. 15/1. Straßburg i. E. Pharm. Inst. d. Univ.)
DÜSTERBEHN.

Harold R. Jensen, *Untersuchung der Blätter von Barosma venusta*. Die gepulverten Blätter ergaben bei erschöpfender Extraktion mit absolutem A. 23,5% Extrakt (davon in Ä. l. 11,3%, in W. l. 7,3%), mit Essigester 16,5% (davon in W. l. 9,1%, in Ä. l. 12,8%). Der alkoh. Extrakt zeigt stark blaue Fluorescenz, die sich auf Zusatz von Alkalien noch vertieft. Außerdem konnten isoliert werden Gummi, Harz, Glucosid, Fett, Kohlenhydrate und Zucker, sowie Spuren Tannin. Alkaloide konnten nicht nachgewiesen werden. Durch Wasserdampfdestillation konnten 1,1% eines grünlichgelben, eigentümlich scharf riechenden äther. Öles isoliert werden $D_{15,5}^{15,5}$ 0,8839, $[\alpha]_D^{20} = +0^\circ 30'$, $n_D^{20} = 1,4967$, SZ. 2,4, VZ. 13,4, VZ. nach der Acetylierung 52,8. Das Öl färbt sich mit $FeCl_3$ grün u. wurde durch fraktionierte Dest. in 9 Teile zerlegt. Nachstehende Tabelle gibt die ermittelten Konstanten der einzelnen Fraktionen wieder nebst der durch die Elementaranalyse ermittelten Formel.

Fraktion Nr.	% des Öles	Kp. ₁₅₋₁₈	$[\alpha]_D$	$D_{15,5}$	n_D^{20}	Durch die Analyse ermittelte Formel
1	5,7	bis 65°	$[-0^\circ 25']$	[0,790]	1,4778	$C_{10}H_{16}$
2	5,0	66,5°	$[-0^\circ 25']$	[0,802]	1,4788	—
3	10,5	68°	$-0^\circ 45'$	0,813	1,4797	$C_{10}H_{16}O$
4	10,7	73°	$-0^\circ 45'$	0,821	1,4829	—
5	20,0	90°	$+0^\circ 30'$	0,848	1,4878	—
6	10,0	95°	$+2^\circ 40'$	0,937	1,5057	$C_{18}H_{17}O_2$
7	10,0	96°	$-1^\circ 50'$	0,953	1,5108	—
8	15,5	108°	$+0^\circ 30'$	0,960	1,5145	$C_9H_{10}O$
9	12,6	über 108°	$[-0^\circ 30']$	0,968	1,5124	—

Auf Grund eingehender Unterss. der einzelnen Fraktionen, betreffs derer auf das Original verwiesen werden muß, besteht das äther. Öl von *Barosma venusta* aus 35% Myrcen, 16% Chavicol, 15% Myrcenol u. anderen Sesquiterpenen, 15% Methylchavicol u. Anethol, der Rest wird gebildet von Estern, Ketonen, Aldehyden und Säuren. (Pharmaceutical Journ. [4] 36. 60—61. 18/1. Liverpool. Lab. v. EVANS, SONS, LESCHER u. WEBB Ltd.)
GRIMME.

Th. M. Porodko, *Vergleichende Untersuchungen über die Tropismen*. III. Mitteilung. *Das Wesen der traumatropen Erregung bei den Pflanzenwurzeln*. (II. Mitteilung vgl. Ber. Dtsch. Botan. Ges. 30. 305; C. 1912. II. 1294.) Unter traumatischer Krümmungsrk. der Wurzel versteht man jene Krümmungsrk., die durch lokalisierte, einseitige Verletzungen des Vegetationspunktes der Wurzel ausgelöst werden. Die mechanisch-traumatropen Erregung beruht nach den Verss. des Vfs. auf einer mechanischen Koagulation des Plasmas im affizierten Wurzelteil. Auch die thermisch- und die chemisch-traumatropen Erregung beruht auf einer Koagulation des plasmatischen Eiweißes. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 30. 630 bis 641. 24/12. [22/11.] 1912. Odessa. Botan. Lab. der Univ.)
KEMPE.

L. Maquenne und E. Demoussy, *Einfluß der vorhergehenden Bedingungen auf den Wert des Atmungsquotienten bei den grünen Blättern*. (Vgl. S. 179.) Der

Einfluß der Jahres-, bezw. Tageszeit auf den Wert des Atmungsquotienten eines grünen Blattes läßt sich nur dadurch erklären, daß man die Atmung einer Pflanze, bei welcher der Gasaustausch nicht leicht erfolgt, als in 2 Phasen verlaufend betrachtet. Die erste Phase ist die B. von nichtflüchtigen SS., das Resultat einer infolge des langsamen Eindringens des O unvollständig bleibenden Oxydation. Die zweite Phase besteht in einer Verbrennung eben dieser SS., welche auf diejenige der säurebildenden Stoffe folgt, sobald letztere erschöpft sind. Diese Theorie bestätigt in keiner Weise die älteren Anschauungen von VRIES, PURJEWICZ und M. AUBERT, erweitert sie aber durch die Einführung der beiden, aufeinanderfolgenden Stadien der normalen Atmung und eines neuen Faktors, nämlich der Löslichkeit der CO₂ im Zellsaft, vervollständigt dieselben und bringt sie mit dem Vers., sowohl was die Atmung, als auch was die Chlorophyllwrkg. betrifft, besser in Übereinstimmung. — Diese außerordentlichen Schwankungen im Verhältnis CO₂ : O machen die Best. eines zuverlässigen mittleren Atmungsquotienten oder Chlorophyllkoeffizienten an einer lebenden fleischigen Pflanze im Sommer unmöglich. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 28—34. [6/1.*]) DÜSTERBEHN.

Hugo Fischer, *Zur Frage der Kohlensäureernährung der Pflanzen*. Vf. wendet sich gegen einige Bemerkungen HANSENS, die dieser in der Besprechung einer Arbeit des Vfs. gemacht hat (vgl. Naturw. Rundsch. 27. 547; C. 1912. II. 2135). Eine Schädigung der Pflanzenblätter durch Dämpfe von Salzsäure, die Vf. zur Entw. von CO₂ benutzt hat, wurde nicht beobachtet. Noch billiger als aus Kalkstein und HCl läßt sich in den Kulturhäusern eine CO₂-haltige Atmosphäre durch Verbrennen von denaturiertem Spiritus erzielen. Die Dämpfe des Denaturierungsmittels schaden den Versuchspflanzen nichts. — Als ein besonders wichtiges Ergebnis seiner Verss. sieht Vf. es an, daß man wenig fruchtbare Bastarde durch Zufuhr von CO₂ zu reicherm Samenansatz veranlassen kann. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 30. 598—600. 24/12. [21/11.] 1912.) KEMPE.

N. A. Maximow, *Chemische Schutzmittel der Pflanzen gegen Erfrieren*. III. (II. vgl. Ber. Dtsch. Botan. Ges. 30. 293; C. 1912. II. 1294.) Den Zusammenhang zwischen der Größe der Schutzwrg. einer Substanz gegen Erfrieren und der Lage des eutektischen Punktes ihrer Lsg. konnte Vf. in folgender Weise bestätigen: Wendet man statt reiner Lsgg. Mischungen isosmotischer Lsgg. verschiedener Substanzen an, so findet meistens eine bedeutende Depression des Kryohydratpunktes statt. Solche Lsgg. üben tatsächlich eine größere Schutzwrg. aus als jede Komponente für sich. — Die Unabhängigkeit der Schutzwirkung der Stoffe von ihrer Fähigkeit, durch das Plasma zu permeieren, weist darauf hin, daß ein Schutzstoff gar nicht in das Plasma einzudringen braucht, um die Kälteresistenz der Zelle zu erhöhen. Der Vorgang der Schutzwrg. spielt sich wirklich nur auf der Oberfläche ab; die Wrkg. hört z. B. sofort auf, wenn die Schutzlsg., in der sich die zu untersuchenden Pflanzenzellen befinden, durch eine Lsg. von geringerer Schutzwrg. ersetzt wird. Beim Erfrieren der Pflanzen ist also die Schädigung der Plasmahaut die eigentliche Todesursache. Diese Schädigung ist mit Eisbildung verknüpft; sie verursacht eine Störung der osmotischen Eigenschaften der Zelle und kann auch ihren Tod zur Folge haben. So erklärt es sich auch, daß Pflanzen mit hohem Gehalt an Schutzstoffen, z. B. an Zuckerarten, gar nicht besonders kälteresistent sind, z. B. die Zuckerrüben. Der Zucker dieser Pflanzen befindet sich innerhalb der Zellen, u. die Plasmaoberfläche bleibt unbeschützt oder nur schwach beschützt. Bringt man aber die Plasmahaut auch außen mit dem Zellsaft in Berührung, indem man die Pflanzenzellen in dem durch Auspressen der Pflanze gewonnenen Saft, gefrieren läßt, so findet eine be-

trächtliche Kälteresistenzenerhöhung statt, wie Vf. an Rotkohlschnitten zeigen konnte. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 30. 504—16. 28/11. [6/10.] 1912. St. Petersburg. Botan. Lab. des Forst-Inst.)
KEMPE.

W. W. Lepeschkin, *Zur Kenntnis der Todesursache*. Auf Grund mannigfaltiger Überlegungen und Tatsachen kommt Vf. zu dem Schluß, daß die Todesursache des Protoplasten auf Vorgängen zweier Art beruht, welche sich in der lebenden Substanz gleichzeitig und voneinander abhängig abspielen. Einerseits wird die lockere Verb. der Eiweißkörper mit Lipoiden zers., andererseits findet eine Koagulation der ersteren statt. Der lebende Protoplast ist durch eine Labilität des darin wirkenden Kraftsystems charakterisiert, welche nur im Stoff- und Energiewechsel mit dem umgebenden Medium entstehen kann; sich selbst überlassen geht dieses Kraftsystem ins Gleichgewicht über, das dem Toten eigentümlich ist. Dies geschieht in den Fällen, wo das Absterben durch keine kräftige chemische Wrkg. hervorgerufen wird, durch die Capillaritätskräfte, die die Koagulation verursachen. Diese Koagulation macht alsdann chemische Energie frei und führt zur Zers. der erwähnten lockeren Verb. Wirkt man dagegen auf die lebende Substanz mit kräftigen chemischen Agenzien ein, so können in den ersten Augenblicken nur die chemischen Anziehungskräfte, die die Zers. der Eiweiß-Lipoid-Verb. verursachen und erst dadurch die Capillaritätskräfte in Tätigkeit setzen, wirksam sein. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 30. 528—42. 28/11. [22/10.] 1912. Kasan. Botan. Lab. der Univ.)
KEMPE.

F. Strohmmer, *Einfluß der Belichtung auf das Wachstum der Samenrüben*. Nachdem der Einfluß der Belichtung auf die Entw. der einjährigen, zur technischen Verarbeitung bestimmten Zuckerrübenpflanzen festgestellt worden war (vgl. STROHMMER, BRIEM u. FALLADA, Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. 40. 11; C. 1911. I. 1065), erschien es von Wichtigkeit, diese Unterss. auf die Samenrübe auszudehnen und zu prüfen, ob bei dieser der Lichtmangel das Wachstum der oberirdischen Teile begünstigt, u. hierdurch der Samenertrag etwa gesteigert werden kann, und ferner, ob durch die verschiedene Belichtung die innere Qualität des geernteten Samens beeinflußt wird (vgl. nachf. Ref.).

Das Ergebnis der in Gemeinschaft mit H. Briem und O. Fallada ausgeführten Verss. war, daß gehemmteter Lichtgenuß wohl die Entw. der Mutterrüben u. damit die Prodd. an Rübensamenknäueln ungünstig beeinflußt, und daß die Knäuel selbst hinter der Größe normaler Knäuel zurückbleiben und oft schwache Pflanzen liefern. Wenn diese Pflanzen indes zu normaler Entw. gelangen, so läßt sich hinsichtlich Ertrag, Zuckergehalt u. chemischer Zus. kein schädlicher Einfluß des Lichtmangels der Mutter mehr erkennen, und es sind somit solche Nachkommen in ihrem Werte für die Zuckerfabrikation den Nachkommen von unter normalen Verhältnissen erwachsenen Samenrüben gleichwertig. (Vgl. Vf., Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. 39. 919; C. 1911. I. 498.) (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. 41. 913—31. Chem.-Techn. Vers.-Stat. d. Zentralvereins f. d. Rübenzuckerind.)
RÜHLE.

A. Stift, *Ein weiterer kleiner Beitrag zur Frage über den Einfluß des Lichtes auf die Entwicklung der Zuckerrübe*. (Vgl. Vf., Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. 40. 849; C. 1912. I. 668 u. vorst. Ref.) Die bereits vorliegenden Erfahrungen hierüber werden an neuen Verss., bei denen allerdings abnorme Verhältnisse vorlagen, bestätigt. Die Wurzelgewichte der Schattenrüben waren ganz abnorm geringe, wohl bedingt durch die ungünstigen Wetterverhältnisse im August

und September 1912. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. 41. 939 bis 943. Wien.) RÜHLE.

N. K. Koltzow, *Über eine physiologische Kationenreihe*. Die Wrkg. verschiedener Elektrolyte auf die Lebensfähigkeit des Zoothamniumstieles betreffend konnte Vf. im wesentlichen folgende Befunde erheben. Chloride aller untersuchten Kationen sind in reinen Lsgg. mehr oder weniger giftig für Zoothamnien. Die Giftigkeit fällt in der Kationenreihe: K, Rb, Na, Cs, NH₄, Li, Sr, Mg, Ca. — Alle untersuchten Kationen üben eine antitoxische Wrkg. aus, wenn sie zu einer Chloridlsg. giftigerer Kationen zugesetzt werden. Von minimalen Konzentrationen beginnend, wächst die antitoxische Wrkg. der Kationen zuerst schnell, dann immer langsamer. Das Maximum der antitoxischen Wrkg. eines Kations übertrifft gewöhnlich nicht die Größe der Reaktionsgeschwindigkeit in reiner Chloridlsg. desselben Kations. Was die Wrkg. einzelner Elektrolyte auf einige reversible Lebensprozesse (Flimmerbewegung, Kontraktilität des Stieles) betrifft, so ist hier der Zusammenhang mit physiko-chemischen Eigenschaften der Kationenreihe viel weniger deutlich. Bei der Flimmerbewegung können Sr-, Li- u. NH₄-Ionen nur sehr unvollkommen die Mg-Ionen ersetzen; in bezug auf seine Wrkg. auf die Kontraktilität aber steht Ca allen anderen untersuchten Kationen gegenüber, wohl infolge B. von unl. oder undissoziierbaren Ca-, resp. Mg-Verbb. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 149. 327—63. 19/12. 1912. Moskau.) RONA.

Gabriel Bertrand und F. Medigreceanu, *Untersuchungen über die Gegenwart von Mangan im Tierreich*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 18—24. 5/1. — C. 1912. II. 1039.) DÜSTERBEHN.

Emil Abderhalden, *Weitere Studien über Anaphylaxie*. Blutserum von sensibilisierten Meerschweinchen zeigte nach Zugabe von Antigen bei der Dialyse und bei Prüfung mit der optischen Methode Vorhandensein von abbauenden Fermenten. Für sich untersucht, ergab das Blutserum nur in einem Fall Biuretrk. Wurde die Reininjektion 18 Tage nach der ersten Injektion mit Eiereiweiß ausgeführt, und nach verschiedenen Zeiten Blut entnommen, so gab das gegen dest. Wasser dialysierte Serum von Blut, das 30—90 Min. nach der Einspritzung entnommen war, ausgesprochene Biuretrk. Es ist somit gelungen, das in der Blutbahn gebildete Pepton im Stadium des Shoks nachzuweisen. Der Nachweis ist von klinischer Bedeutung, da man aus dem Befund proteolytischer Fermente im Blutserum die Gefahr eines anaphylaktischen Shoks nach erneuter Injektion voraussehen kann. (Ztschr. f. physiol. Ch. 82. 109—12. 12/11. [20/9.] 1912. Halle a. S. Physiol. Inst. d. Univ.) FÖRSTER.

Hermann Pfeiffer und A. Jarisch, *Zur Kenntnis der Eiweißzerfallstoxikosen*. In Bestätigung älterer Arbeiten von H. PFEIFFER und S. MITA (Ztschr. f. Immunforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 6. 727; C. 1910. II. 819) wird neuerdings mittels des Dialysierverf. von ABDERHALDEN erwiesen, daß im Serum aktiv und passiv anaphylaktischer Meerschweinchen ein proteolytisches Enzym auftritt, welches das Antigen der Vorbehandlung abzubauen vermag, im Zustande kompletter Anti-anaphylaxie aber auf Tage hinaus völlig verschwindet. Die Wrkg. dieses Enzyms wird durch einen Überschuß des Antigens oder durch die Ggw. größerer Mengen andersartiger Seren in vitro aufgehoben. Diese Hemmung dürfte der Ausdruck der antiproteolytischen Wrkg. n. Seren sein. Sowohl der anaphylaktische Temperatursturz des Meerschweinchen, als auch jener nach Einverleibung von aktivem n. Hämolyisin läßt sich mit den übrigen Krankheitserrscheinungen durch prophy-

laktische oder gleichzeitige Darreichung von BaCl_2 aufheben; gleiche Mengen von NaCl vermögen diesen Schutz nicht auszuüben. Darin, daß BaCl_2 in gleicher Weise gegen die Krankheitserscheinungen der Hämolysevergiftung und des Ergamins wirkt, ergibt sich ein weiterer Anhaltspunkt, daß bei allen diesen Vergiftungen wirkungsgleiche Giftkörper in Betracht kommen. Bei der Anaphylaxie sowohl, wie bei mit Hämolyse vergifteten Meerschweinchen kommt es zunächst zu einer akuten Steigerung der parenteralen Zerfallsvorgänge am Eiweißmol. Beide Vergiftungen sind endgültig als Toxikosen des akuten parenteralen Eiweißzerfalles anzusehen. Sekundär folgt später auf die positive Phase eine negative. Wittepepton ebenso wie Ergamin und giftige Harnrückstände setzen primär den antitryptischen Seramtiter herab. Es ist demnach die Anschauung gerechtfertigt, daß bei der Anaphylaxie und Hämolysevergiftung im Gefolge des primär gesteigerten parenteralen Eiweißzerfalles ein Gift (Pepton) gebildet wird, welches seinerseits durch die Auslösung der schweren Krankheitserscheinungen den weiteren Eiweißzerfall bremst und so gewissermaßen einen automatischen Selbstschutz des Organismus bedingt.

Es wird zwischen primären und sekundären Eiweißzerfallstoxikosen unterschieden. Zu ersteren gehören jene Vergiftungsbilder, wo im toxischen Substrat das Zerfallsgift primär enthalten, dem Versuchstier also als solches einverleibt wird, zu letzteren toxische Erkrankungen derselben Art, die aber erst dadurch zustande kommen, daß im Tierkörper durch einen vermehrten Eiweißzerfall das Gift sich bildet. Durch genaue Beachtung der antitryptischen Serumkurve können beide scharf auseinander gehalten werden. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 16. 38—91. 23/12. [22/8.] 1912. Graz. Inst. f. gerichtl. Med. d. Univ.)

PROSKAUER.

C. Lovatt Evans, *Toxikologische Untersuchungen an bioelektrischen Strömen. 3. Mitteilung. Vergleichende toxikologische Spezifität des chemischen Alterationsstromes, zugleich ein Beitrag zur vergleichenden Physiologie und Toxikologie des Herzens der Helix pomatia.* (Vgl. Journ. of Physiol. 44. 191; C. 1912. II. 729.) Das Herz von *Helix pomatia* ist kaliumempfindlich, gegen Ca sehr resistent; es zeigt die übliche Muscarinwrkg., aber nicht den Antagonismus des Atropins. Es ist nicht vergiftbar durch Antiarin, wohl aber durch Strophanthin und Saponin. Die Spezifität des chemischen Alterationsstromes durch Gifte ist auch im vergleichend toxikologischem Sinne streng spezifisch. (Ztschr. f. Biologie 59. 397—414. 17/12. [6/10.] 1912. Freiburg. Pharmakol. Inst. d. Univ.)

RONA.

D. Ackermann, *Über einen neuen basischen Bestandteil der Muskulatur des Hundes und seine Beziehung zum Hexamethylornithin.* Vf. konnte aus der Muskulatur des Hundes einen bisher noch nicht beschriebenen basischen Körper, das *Myokynin*, gewinnen. Das mit dest. W. und Essigsäure zerkochte Fleisch von 10 Hunden wird filtriert, das Filtrat mit Tannin gefällt und nach Abfiltrierung der Tanninfällung nach der von KUTSCHER vorgeschriebenen Weise mit Baryt, H_2SO_4 , Bleioxyd, Phosphorwolframsäure weiterbehandelt. Die aus der Phosphorwolframsäurefällung freigemachten Basen wurden in drei Ag-Fractionen aufgeteilt, die Lysinfraktion mit Pikrinsäure gefällt, das Filtrat mit HCl u. Ä. in eine Leg. von Chloriden übergeführt, nach dem Einengen zum Sirup mit alkoh. Quecksilberchloridlsg. gefällt. Die Hg-Salze in die Goldsalze übergeführt, die Goldmutterlaugen durch H_2S in eine Lsg. des Chlorids verwandelt, diese mit alkoh. Platinchloridlsg. gefällt. Aus W. umkrystallisiert, Zus.: $\text{C}_{11}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_4\text{PtCl}_6$, mit der Formel eines Hexamethylornithinplatinats mit 2 Mol. W. — Das Platinsalz ist in A. unl., in W. nicht sehr ll. Zers. unter Aufschäumen bei 233—234°. — Das Myokyningold ist wl. in k. W., F. unscharf. Zus. $\text{C}_{11}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4\text{Au}_2\text{Cl}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$ stimmt ebenfalls mit

einem Doppelsalz des Hexamethylornithins (mit 2 Mol. W.) überein. Dreht nach links. Beim Abbau durch Destillation mit Baryt wurde Trimethylamin gefunden. Eine Überlegung zeigt, daß im Myokynin zwei $N(CH_3)_3$ -Kerne enthalten sein müssen. — Zum Zwecke der Identifizierung stellte Vf. mittels Dimethylsulfat u. Barytwasser das Hexamethylornithinplatinat, $C_{11}H_{26}N_2O_2 \cdot PtCl_6 + H_2O$, dar. Das Platinat gibt sein Krystallwasser bei 120° nicht ab, zers. unter Aufschäumen bei $232-233^\circ$. Das Chlorid zeigt schwache, aber deutliche Rechtsdrehung. Das Goldsalz ist swl., F. $204-205^\circ$, Zus.: $C_{11}H_{26}N_2O_2 \cdot Au_2Cl_6$. — Die Übereinstimmung der Eigenschaften des Myokynins mit denen des Hexamethylornithins (vgl. Original) ist keine geringe, so daß es in hohem Maße wahrscheinlich ist, daß das Myokynin ein linksdrehendes Hexamethylornithin sei. (Ztschr. f. Biologie 59. 433—40. 17/12. [12/10.] 1912. Würzburg. Physiol. Inst.)

RONA.

Kōzō Sakaguchi, *Über den Fettgehalt des normalen und pathologischen Harnes*. Mit Hilfe der von KAKIUCHI (Biochem. Ztschr. 32. 137; C. 1911. I. 1722) für die Fettbest. im Harn angegebenen Modifikation der Verseifungsmethode von KUMAGAWA und SUTO wurde der *Fettgehalt des Urins* Gesunder und Kranker bestimmt. Die 24-stdg. Urinmenge gesunder Männer enthielt im Mittel 0,0085 g Fett. Nach reichlicher Fettaufnahme fand Vf. in Selbstverss. eine erhöhte Ausscheidung bis zu 0,034 g Fett. Bei Nephritikern waren die Befunde nicht einheitlich; in einem Falle war dauernde erhebliche Vermehrung der Fettausscheidung festzustellen, in einem zweiten Falle war die Vermehrung nur hin u. wieder bemerkbar, in einem dritten fehlte sie völlig. In einer Reihe weiterer verschiedener Krankheitsfälle: Diabetes, Lungentuberkulose, Ikterus und Lebercirrhose, ließ sich keine vermehrte Fettausscheidung nachweisen. Entgegen der Angabe von SCRIBA (Dtsch. Ztschr. f. Chirurgie 12. 118), daß in jedem Falle von Knochenbruch oder Knochenresektion im Harn Fett auftritt, konnte Vf. in keinem der von ihm daraufhin geprüften fünf Fälle von Fraktur, bezw. Resektion, eine Vermehrung der normalen Fettmenge im Harn beobachten. (Biochem. Ztschr. 48. 1—34. 8/1. 1913. [17/11. 1912.] Tokio. Mediz.-chem. Inst. d. Univ.)

RIESSER.

S. Dezani, *Beitrag zur Kenntnis des Pepsins*. II. Mitteilung. (I. Mitteilung siehe Atti R. Accad. delle Scienze di Torino 45; C. 1910. I. 1624.) Bericht über eingehende Verss. zum Beweise der *Chlorfreiheit des Pepsinmoleküls*. Vf. löste 5 g Rohpepsin bei 40° in 150 ccm 2%ig. H_3PO_4 , das Filtrat wurde mit Kalkwasser eben alkalisiert (Phenolphthalein) und darauf mit H_3PO_4 neutralisiert. Nd. nach dem Absitzen und Dekantieren der Fl. mit W. stark auf einem Filter auswaschen, in 500 ccm 2%ig. Essigsäure bei 40° lösen (event. unter Zusatz von Spuren HNO_3) und Filtrat 20 Stdn. mit gewöhnlichem u. 4 Stdn. mit destilliertem W. dialysieren, Dialysatorinhalt mit der fünffachen Menge 96%ig. A. fällen, Nd. mit wenig A. waschen und über H_2SO_4 trocknen. Man erhält so ein sehr aktives Pepsin, dessen Analyse einen Gehalt von 0,083% Cl ergab, während das Ausgangsmaterial 0,289% Cl enthielt. — In einem zweiten Vers. wurde anstatt in Essigsäure in 1%ig. HNO_3 gel., 24 Stdn. mit Leitungswasser dialysiert, darauf mit Bleiessig geklärt und mit NH_3 neutralisiert. Nd. in kleinen Portionen in 250 ccm gesättigte Oxalsäurelg. eintragen und Filtrat 20 Stdn. mit Leitungswasser, 4 Stdn. mit destilliertem W. dialysieren, und dann mit A. fällen. Vf. erhielt so ein äußerst aktives Prod., daß nur noch unwägbare Spuren Cl enthielt. Es ist also der Beweis erbracht, daß Pepsin in seinem Molekül kein Cl enthält. (Auszug aus Atti R. Accad. delle Scienze di Torino 48. 18/1. 1913. [15/12. 1912.] Turin. Med. u. jatrochem. Lab. d. Univ. 7 Seiten. Sep. v. Vf.)

GRIMME.

A. S. Juschtschenko, *Zur Physiologie der Schilddrüse: Gehalt an Phosphor, Stickstoff und Lipoiden bei thyreoidektomierten Tieren*. In den Organen gesunder und thyreoidektomierter junger Hunde desselben Wurfs wurde die Menge des Gesamtphosphors nach NEUMANN, des anorganischen P nach STUTZER, der Lipoiden nach FRÄNKEL bestimmt. Der Gehalt an organischem und Gesamt-P ist bei thyreoidektomierten Tieren in Gehirn, Herz u. Milz mehr oder weniger vermindert, der anorganische P dagegen im Vergleich zu den Organen gesunder Tiere vermehrt. Für die Leber gilt annähernd das Gleiche, für die Muskeln waren die Resultate unbestimmte. In den Nieren dagegen war umgekehrt der Gehalt an organischem und Gesamt-P bei thyreoidektomierten Tieren erhöht, häufig auch der Gehalt an anorganischem P; ähnliches gilt auch für das Serum dieser Tiere, in dem allerdings der anorganische P meist etwas vermindert war. Bemerkenswert erscheint die Beobachtung, daß die Menge des Gesamt-P nach Extraktion der Lipoiden in den verschiedensten Organen, auf 1 g Trockensubstanz berechnet, stets fast die gleiche ist, sie beträgt 20,6–21,8 mg P_2O_5 . — Auch die Verteilung des Gesamt-N in den Geweben wird durch die Entfernung der Schilddrüse beeinflusst, und zwar in umgekehrtem Sinne wie die des P. Der Gesamt-N ist in Gehirn, Leber, Muskeln, Herz und Milz verringert, in Niere und Serum vermehrt. Im Gegensatz zum Verhalten des P steht auch die Tatsache, daß der Gesamt-N in den lipoidfreien, extrahierten Organen höher ist als in den nichtextrahierten. — Bei einem Hündchen wurde durch reichliche Dosen von Thyroidin MERCK Hyperthyreoidismus erzeugt; die daraufhin beobachtete Verteilung des P und N in den Organen erschien in einigen Beziehungen den beim Athyreoidismus beobachteten Erscheinungen entgegengesetzt.

Die *Lipoiden* erwiesen sich sowohl in ihrer Gesamtmenge, wie in ihren einzelnen Fraktionen bei thyreoidektomierten Tieren in Gehirn, Leber u. Muskeln vermindert, im Serum vermehrt. In den anderen Organen waren die Gesamtlipoiden an Menge ebenfalls vermindert, die einzelnen Fraktionen jedoch zeigten ein wechselndes Verhalten. Auch der Hyperthyreoidismus beeinflusst den Lipoidgehalt in Geweben u. Serum, wobei die Veränderungen wiederum häufig den Erscheinungen beim thyreoidektomierten Tiere entgegengesetzt sind. Das nähere Studium der einzelnen Lipoidfraktionen zeigt, daß die Entfernung der Schilddrüse und ebenso der Hyperthyreoidismus nicht nur die Menge, sondern auch die Zus. der Lipoiden beeinflusst, insofern als der Gehalt an P und N geändert erscheint; bestimmte Regeln ließen sich für diese Änderungen nicht aufstellen. — Die Unters. des *Purinbasengehaltes* ergibt durchweg eine erhebliche Vermehrung dieser Basen in allen Organen thyreoidektomierter Tiere. Den Beschluß der Arbeit bilden einige Harnunterss. an Hunden mit Thyreoidektomie, Parathyreoidektomie und Hyperthyreoidismus, bzgl. deren Einzelheiten auf die tabellarische Übersicht des Originalen verwiesen werden muß. (Biochem. Ztschr. 48. 64–85. 8/1. 1913. [23/11. 1912.] St. Petersburg. Biochem. Lab. d. Inst. f. experim. Medizin.)

RIESSER.

Arthur Schulz, *Zur Kenntnis der Fermente der Purinreihe*. Die Verss. betreffen in erster Linie die *Beeinflussung der fermentativen Harnsäurezerstörung* in der Rinderniere und Hundeleber, sowie der *Harnsäurebildung* in Rindermilz durch *Radiumemanation*. Für die *Harnsäurebestst.* erwies sich der Zusatz von *Formaldehyd* als lösendes Agens sehr nützlich. Die Ggw. des Aldehyds stört die Genauigkeit der Purinkörperfüllung mittels der Kupfersulfat-Bisulfitmethode nach SCHMID und KRÜGER in keiner Weise. Auch die Titration der Harnsäure gibt bei Ggw. von Formaldehyd und Anwendung von Phenolphthalein als Indicator hinreichend genaue Werte (vgl. P. L. SÖRENSEN, Biochem. Ztschr. 7. 99; C. 1908. I. 143). Hinsichtlich der Einzelheiten der Methodik sei auf das Original verwiesen.

Vorverss. betreffen die Zers. der Harnsäure in sodaalkal. Lsg. unter dem Einfluß von Radiumemanation und die Beeinflussung der Löslichkeit frisch gebildeten Mononatriumurats. Das Ergebnis war ein negatives.

Von den fermentativen Prozessen erleidet die Wrkg. des uricolytischen Ferments der Hundeleber und der Rindniere keine Beeinflussung durch Radiumemanation in einer Aktivität von 5—10 Mache-Einheiten pro cem des Versuchsgemisches. Dagegen steigert die Emanation die Tätigkeit der harnsäurebildenden Fermente der Rindermilz; sowohl die Bildung der Harnsäure aus zugesetzten Aminopurinen, als die autolytische Harnsäureentstehung werden erheblich gefördert. Bei 5—10 M.-E. pro cem betrug die Harnsäurevermehrung 10—20%. — Die gegenseitige Hemmung von harnsäurebildenden und -zerstörenden Fermenten, wie sie schon von KÜNZEL u. SCHITTENHELM (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 5. Heft 2) beschrieben wurde, wird bestätigt. Neu ist die Beobachtung, daß bei gleichzeitiger Autolyse von harnsäurebildender Rindermilz und harnsäurezerstörendem Nierenpulver die Harnsäurebildung nicht aufgehoben, sondern im Gegenteil verstärkt wird. Vf. neigt auf Grund einiger Kontrollverss. zur Annahme, daß dieser auffällige Unterschied auf einer Verschiedenheit der Fermentwrkkg. beruhe. — Die Verss., beim Kaninchen ein hemmendes Antiserum gegen das uricolytische Ferment der Rindniere zu erzeugen, hatten ein negatives Resultat. (Biochem. Ztschr. 48. 86—119. 8/1. 1913. [19/11. 1912.] Berlin. Biochem. Lab. des städt. Krankenhauses Moabit u. Briesenitz.) RIESSER.

Emil Aberhalden und Paul Hirsch, *Fortgesetzte Untersuchungen über die synthetischen Fähigkeiten der tierischen Zelle. Versuche über die Verwertung verschiedener Stickstoffquellen im Organismus des Hundes.* (Vgl. ABDERHALDEN, HIRSCH, LAMPÉ, Ztschr. f. physiol. Ch. 80. 136—60; C. 1912. II. 1831. 1930.) Es wurden die Verss. über die Verwertung verschiedenartiger Stickstoffquellen im Organismus des Hundes fortgesetzt. Als solche wurden entweder Ammoniumsalze oder Harnstoff allein verwandt oder ein Gemisch folgender Substanzen: Acetamid, Benzamid, Guanidin, l-Tyrosin, d-Glutaminsäure, ein Gemisch von Glykokoll und d-Alanin, ferner Ammoniumacetat, -phosphat, -valerianat, -lactat, -citrat u. -tartrat. Positive Stickstoffbilanz oder Stickstoffgleichgewicht wurden in keinem Fall erreicht. Mit Ammoniumsalzen speziell Ammoniumacetat konnte die N-Bilanz im Sinne einer Retention beeinflußt werden. Die übrigen genannten Substanzen wirken weniger günstig auf die N-Retention wie Ammoniumacetat. (Ztschr. f. physiol. Ch. 82. 1—20. 12/11. [18/9.] 1912. Halle a/S. Physiol. Inst. d. Univ.) FÖRSTER.

Emil Aberhalden und Arno Ed. Lampé, *Weiterer Beitrag zur Kenntnis der synthetischen Fähigkeiten der tierischen Zelle. Versuche über die Verwertung verschiedenartiger Stickstoffquellen im Organismus des Hundes.* Es wird nachgewiesen, daß die nicht einwandfrei festgestellten, meistens nur indirekt berechneten Stickstoffbilanzen der Verss. von GRAFE nicht zu der Annahme einer Eiweißbildung aus Ammoniumsalzen und stickstofffreien Substanzen berechtigen. Auch die sehr ausgedehnten Verss. der Vf. geben keine Anhaltspunkte für eine derartige Bildung. Die Herabsetzung der Stickstoffausfuhr, die nach Verabreichung von Ammoniumsalzen zu stickstoffreicher Nahrung in manchen Fällen eintrat, wird dahin erklärt, daß die Überschwemmung des Organismus mit Ammoniumsalzen, resp. Ammoniak den Eiweißumsatz auf irgend eine Weise einschränkt, oder aber der Organismus das zugeführte Ammoniak in bestimmter Weise zurückhält. Als Stickstoffquellen wurden bei sonst stickstoffreicher Kost benutzt: Ammoniumacetat, -phosphat, -valerianat, Palmitinsäureamid, Stearinsäureamid, Glutaminsäure, Asparagin, Harnstoff, Benzamid, Acetamid und Betainchlorhydrat. Es wird weiter darauf hingewiesen,

daß durch eine Entmischung Fehlerquellen bei der N-Best. sowohl der Restnahrung als des Kotes gegeben sind. Es erscheint demnach nötig, die ganze Portion der zu prüfenden Substanz zur sicheren Ermittlung ihres N-Gehaltes mit KJELDAHL'scher Schwefelsäure in Lsg. zu bringen. Am Schluß ist eine Zusammenstellung der bis dahin im Halleschen physiologischen Institut angestellten Stoffwechselverss. mit Ammoniumsalsen gegeben. (Ztschr. f. physiol. Ch. 82. 21—95. 12/11. [18/9.] Halle a/S. Physiol. Inst. d. Univ.)
FÖRSTER.

E. S. London, *Weitere Untersuchung über die normale und pathologische Verdauung beim Hunde*. In der Einleitung werden methodische Angaben über den Verschuß des pylorischen Magenabschnittes, Verengung der Pylorusgegend und Ausschaltung des Pfortners gemacht. — *Zur Kenntnis der normalen Magenverdauung* (von F. J. Rivosch) wurde festgestellt, daß nach 2½ Stdn. gleiche Mengen Magensaft gefunden wurden, gleichviel ob dem Fleisch die Hälfte des W. entzogen oder die doppelte und dreifache Menge hinzugesetzt war. Eine Eiweißnahrung von beinahe gleichem physikalischen Inhalt, jedoch von verschiedener chemischer Zus., wird im Magen verschieden verarbeitet. — *Verdauung verschiedener nacheinander verabfolgter Nahrungsarten* (von L. J. Mepissow). Die Reihenfolge der Einführung u. des Austrittes verschiedenartiger Nahrung ist nicht immer die gleiche. Fleisch und Brot verdrängen einander nicht aus der Reihenfolge. Dagegen verschwindet der unverdaute Rest von Fleischstücken langsamer aus dem Magen, wenn sie vor der Milch eingeführt werden, als wenn man sie nachher verfüttert. — *Zur Verdauung zusammengesetzter Nahrung* (von B. D. Stassow). Bei einer aus weichem Brot und Milch hergestellten Nahrung wurde die von rein mechanischen Vorstellungen aus erwartete Art der Verdauung bestätigt gefunden: Am schnellsten wird in den Darm der Milchzucker entleert, langsam das Casein mit dem Fett, am langsamsten das Brot.

Die Magenentleerung bei Verfütterung von Stärke (von L. F. Mazijewski) findet in drei Perioden statt. Auf die erste Entleerung, die nach der Formel einer monomolekularen Rk. stattfindet u. 2—3 Stdn. dauert, folgt nach 3—4-stdg. Ruhe eine Entleerung in ganz raschem Tempo. — *Zur Lehre vom Einfluß des Darmes auf die Entleerung des Magens* (von W. F. Dagaew). Die Einführung von HCl in den Darm wirkt auf die Magenentleerung hemmend bei Resezierung des Antrums, als auch des Pylorus; die Wrkg. der HCl auf den Fundus ist bedeutend schwächer als die auf den pylorischen Teil. — *Verdauung und Resorption bei experimentellen Magendefekten* (von L. F. Mazijewski). Verss. bei Entfernung des Pylorus lehren, daß dessen regulierende³Funktion nur in der allerersten Periode des Verdauungsaktes eine wichtige Rolle spielt. Bei der Entfernung des Pylorus mit dem Antrum zeigt sich, daß die unersetzbare Funktion sich in der Beschleunigung der Magenverdauung äußert. Die Kompensation der Pylorustätigkeit kann nur durch die Tätigkeit des Anfangsteiles des Duodenums zustande kommen. Die Menge des Chymus u. aller seiner Bestandteile, deren Quantum nach der Operation gestiegen war, sind nach einem Jahr zurückgekehrt.

Die Rolle des Fundus und Antrums des Magens bei der Evakuierung von flüssigen Bestandteilen aus demselben (von O. E. Gabilowitsch) besteht in der Evakuierung des mit der festen Speise eingeführten W. — *Einwirkung des Pankreassaftes auf die Magenverdauung* (von R. S. Krym). Zymogener Pankreassaft hat keinen Einfluß auf die Magenverdauung, durch aktiven Pankreassaft wird sie nur wenig gesteigert. Dagegen erleichtert und beschleunigt Fleisch, das vor der Verfütterung einige Zeit der Wrkg. des aktiven Pankreassaftes in der Kälte ausgesetzt war, die Magenverdauung bedeutend. — *Weitere Untersuchung über die Verdauung und Resorption bei Pankreassaftausschaltung* (von O. J. Holmberg). Der in den Magen

gelangende Pankreassaft vermag die Spaltung des Eigelbfettes um das Zweifache zu steigern. Die Eiweißprodd. zeigen beim pankreassaftlosen Hunde einen geringeren Spaltungsgrad als in der Norm. Lösliche Stärke u. Milchzucker werden in gleicher Weise von pankreassaftlosem Darm abgebaut.

Weitere Untersuchungen über die Kompensationserscheinungen bei Darmresektion (von B. D. Stassow). Der unter normalen Verhältnissen hauptsächlich zur Formung und Aufbewahrung der Faeces dienende Dickdarm vermag in einzelnen pathologischen Fällen kompensatorische Tätigkeit zu entfalten, die bei Ausschaltung seiner Funktion nicht anderweitig ersetzt werden kann. — *Zur Lehre der Verdauungsstörungen bei Störung in der Gallenabsonderung* (von H. K. Wiedemann). Verdauungs- und Resorptionsprozesse werden bei einer ausschließlich aus Kohlenhydraten und Eiweißsubstanzen bestehenden Nahrung durch Fehlen der Gallensekrete wenig beeinflusst. Die Fettspaltung geht im gallelosen Darmabschnitt langsamer vor sich. Eine Resorption nichtemulgierten Fettes bleibt aus; emulgiertes wird bis zu 17% resorbiert. Die Verdauung von Kohlenhydraten und Eiweißsubstanzen wird durch gleichzeitiges Vorhandensein von Fett in der Nahrung vermindert.

Verdauungsstörungen bei totaler Entfernung des großen und des kleinen Netzes und des Darmmesenteriums (von M. R. Gillels) sind durch starke pathologisch-anatomische Veränderungen in den verschiedenen Abschnitten des Verdauungsapparats bedingt. — *Ernährungsversuche bei defekter Verdauung* (von S. K. Solowjew). Die Stickstoffsubstanzen der Nahrung wurden von magenlosen Hunden am besten bei gleichzeitiger Verabreichung von Eigelb resorbiert, während Hinzufügen von Magen- und Pankreassaft erfolglos war. Beim Fehlen von Pankreassaft im Darm bewirkt Zufuhr von Magenverdauungsprodd. eine Ersparnis von Stickstoff infolge verminderter N-Ausscheidung im Kot. — *Fütterungsversuche bei Jejunostomie* (von R. S. Krym). Fehlen in der Speise darmsekretionserregende Stoffe, so treten Verdauungsanomalien auf, da die spontan abgesonderten Verdauungssäfte beim gesunden Hund die Nahrungsmenge nicht verarbeiten können. Der eigene Chymus wird besser vertragen als der eines fremden Hundes, was darauf hindeutet, daß in der spezifischen Individualisierung sich der eigentliche Mechanismus der fermentativen Arbeit des Verdauungstraktus äußert. (Ztschr. f. physiol. Ch. 81. 369 bis 438. 5/11. [13/9.] 1912. St. Petersburg. Patholog. Lab. d. K. Inst. f. experim. Med.)

FÖRSTER.

P. Rona und F. Arnheim, *Beiträge zur Frage der Glykolyse III.* (vgl. P. RONA und A. DÖBLIN, Biochem. Ztschr. 32. 489; C. 1911. II. 296). Anwesenheit des Phosphat- oder Carbonations in hinreichender Konzentration ist eine wesentliche Bedingung für das Zustandekommen der Glykolyse. Sinkt die Konzentration an diesen Anionen durch Verdünnung mit W. oder durch Verdünnung mit physiologischer Kochsalzlg. unter einen gewissen Grad, so wird die Glykolyse geschwächt, bzw. sie wird ganz aufgehoben. Die weißen Blutkörperchen beteiligen sich energisch an der Glykolyse; eine geeignete Rk. des Mediums wie auch eine ausreichende Konzentration an Phosphaten ist für das Zustandekommen der Glykolyse auch hier erforderlich. Eine im Vergleich mit den roten Blutkörperchen ausgesprochen ausgiebigere Glykolyse der weißen Blutkörperchen tritt in den mitgeteilten Verss. nicht eindeutig zutage. (Biochem. Ztschr. 48. 35—49. 8/1. [22/11. 1912.] Berlin. Biochem. Lab. des städt. Krankenhauses am Urban.) RONA.

Herbert Elias, *Über die Rolle der Säure im Kohlenhydratstoffwechsel. Über Säurediabetes.* Die gleichzeitige Einverleibung von Glucose und verd. Salzsäure (18—12 g Glucose, 90—60 cem $\frac{1}{4}$ -n. HCl) führt bei Kaninchen zu einem relativ deutlichen Glykogenschwund in der Leber, bedeutender Hyperglykämie und starker

Glucosurie, während wss. Glucoselsgg. unwirksam sind. Eine Mitwirkung der Nebennieren erscheint ausgeschlossen, da sowohl in tiefer Chloralhydratnarkose, als nach doppelseitiger Splanchnicotomie das gleiche Bild erhalten wird. Durch Strychninkrämpfe glykogenarm gemachte Tiere zeigen die Erscheinung des „Säure-diabetes“ nicht, ein Beweis, daß die Wrkg. der S. in einer Mobilisierung des Glykogens besteht. Der Angriffspunkt der S. ist die Leber. Als Beweis hierfür werden Durchströmungsverss. an der Schildkrötenleber angeführt, aus denen hervorgeht, daß bei Durchleitung saurer Fl. eine Verarmung an Glykogen eintritt; ein Teil des Glykogens tritt als solches in die Durchströmungsflüssigkeit über. Verss. an Hunden führen zu ähnlichen Ergebnissen. (Biochem. Ztschr. 48. 120—43. 8/1. 1913. [27/10. 1912.] Wien. I. med. Univ.-Klinik.)

RIESSER.

W. Denis, *Stoffwechselstudien an kalblütigen Tieren. I. Der Harn des Fisches.* Der Harn von ca. 30 Exemplaren von *Mustelis canis* wurde in 24-stdg. Perioden aufgefangen, gemessen und auf seinen Gehalt an Gesamt-N, Harnstoff, NH_3 , Harnsäure, Cl, P, S u. Kreatinin untersucht. Im Durchschnitt wurden von dem Fisch in 24 Stdn. 21,7 ccm Harn von der D. 1,03 produziert; der Gehalt an Gesamt-N betrug 0,42%, an Harnstoff-N 0,34%, an NH_3 -N 0,03%, an Harnsäure-N 0,0017%, an NaCl 1,3%, an P_2O_5 0,45%, an Gesamt-S (als SO_3 berechnet) 0,7%, an Sulfaten (als SO_3 berechnet) 0,34%. Kreatinin war in Spuren zugegen; Kreatin war abwesend. (Journ. of Biol. Chem. 13. 225—32. November 1912.)

HENLE.

E. V. Mc Collum und H. Steenbock, *Der Kreatinstoffwechsel des wachsenden Schweins.* (Vgl. Amer. Journ. Physiol. 29. 210; C. 1912. I. 591.) Es wurde der Kreatin- und Kreatiningehalt des Harns junger Schweine während des Fastens u. bei Verabreichung verschiedener Diätformen untersucht. 15 tägiges Fasten bewirkte keine Kreatinausscheidung; das Schwein scheint demnach gegen Fasten noch widerstandsfähiger zu sein als der Hund. Im übrigen wurde bei hoher Proteinzufuhr zuweilen erhebliche Kreatinausscheidung beobachtet; zuweilen aber, nämlich wenn andere, ebenfalls sehr eiweißreiche Nahrungsstoffe verabreicht wurden, war dieselbe sehr gering. Man muß hieraus schließen, daß Kreatin sowohl dem exogenen wie dem endogenen Eiweißstoffwechsel entstammen kann. (Journ. of Biol. Chem. 13. 209—18. November 1912. University of Wisconsin.)

HENLE.

E. V. Mc Collum, J. G. Halpin und A. H. Drescher, *Synthese von Lecithin bei der Henne und der Charakter der gebildeten Lecithine.* 3 Hennen erhielten einige Monate hindurch eine praktisch fett- und lecithinfreie Nahrung, nämlich ein Gemisch von MERRILL-SOULESchem Milchpulver und Reis, welcher zweimal mit sd. A. extrahiert worden war. Die von den Hennen gelegten Eier wurden gewogen, und das Eigelb wurde auf seinen Gehalt an Lecithin und Kephalin untersucht. Im Durchschnitt enthielt es 3% Lecithin und 6,4% Kephalin; der Fettgehalt des Eigelbs betrug 32,8%. Die Jodzahl des Lecithins war 34—35, die des Fettes 50—54; wogegen die Jodzahl des Fetts und Lecithins aus Eiern, die bei gewöhnlicher Ernährung gelegt waren, 64—65 war. Die Verss. lehren, daß die Henne imstande ist, die organischen Komplexe des Lecithins aus fett- und lecithinfreien Substanzen synthetisch darzustellen. (Journ. of Biol. Chem. 13. 219—24. November 1912. University of Wisconsin.)

HENLE.

Franz Mares, *Sind die endogenen Purinkörper Produkte der Tätigkeit der Verdauungsdrüsen?* Eine Antwort auf die Frage SIVÉNS. (Vgl. PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 146. 499; C. 1912. II. 732.) Vf. kann die Einwände SIVÉNS gegen seine Auffassung der Harnsäurebildung (vgl. PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 134. 59;

C. 1910. II. 1068) nicht für stichhaltig betrachten. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 149. 275—86. 19/12. 1912. Prag. Physiolog. Inst. der böhmischen Univ.) RONA.

Franz Smetánka, *Zur Herkunft der Harnsäure beim Menschen*. 2. Abhandlung. *Antwort auf die Kritik Sivens*. (Vgl. PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 146. 499; C. 1912. II. 732.) Die Ergebnisse der Arbeit faßt Vf. in den folgenden Sätzen zusammen. Einnahme von purinfreien Proteinen bewirkt eine erhöhte Purinausscheidung, die aus der dadurch angeregten Tätigkeit der Verdauungsdrüsen herkommt. Diese Erhöhung dauert regelmäßig nur 5—6 Stdn. nach der Nahrungsaufnahme; wenn aber eine eiweißreiche Kost am Abend genossen wird, so zieht sich ihre Einw. über die ganze Nacht hin und kann noch die vormittägige Purinausscheidung beeinflussen. Die Frage, ob auch Variationen der genossenen Proteinmenge Variationen in der Purinausscheidung hervorrufen, kann noch nicht als definitiv gelöst betrachtet werden. Auch stärkehaltige Nahrungsmittel sind imstande, die Purinausscheidung zu steigern, aber in geringerem Maße als die Proteine. Der ursprüngliche tatsächliche Grund, auf welchen MAREŠ vor Jahren seine Theorie der Harnsäureherkunft aufgebaut hat, bleibt also fest bestehen. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 149. 287—317. 19/12. 1912. Prag. Physiolog. Inst. d. böhmischen Univ.)

RONA.

W. Straub, *Die Bedeutung der Zellmembran für die Wirkung chemischer Stoffe auf den Organismus*. Vortrag gehalten in der gemeinsamen Sitzung der naturwissenschaftlichen u. medizinischen Hauptgruppen der 84. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte zu Münster in W. Der Vortrag demonstriert, wie der Zellmembran, unbeschadet aller Vorgänge, die sich bei der Wrkg. chemischer Körper hinter ihr in der Zelle abspielen, die führende Rolle in den Fällen zukommt, in denen die Wrkg. auf Lsg. oder Adsorption beruht. Wenn eine Substanz in den stofflichen Bereich einer Zelle aufgenommen wird, muß sie mit der äußeren Begrenzungsfläche dieser Zelle in Beziehung treten, sie muß an die Zellmembran oder in diese oder durch diese. Jede dieser Berührungen ist von fundamentalem Einfluß auf die betroffene Zelle. Die rein physikalischen Begrenzungsflächen mit Membrancharakter, die Membranen 1. Ordnung (Beispiel: Membran eines suspendierten Öltropfens, Membran von Seifenschaum) sind physiologisch und pharmakologisch bedeutungslos. Die Membranen 2. Ordnung, die aus gelöstem Stoff an Oberflächen unter einer im niedrigsten Grad reversiblen Denaturierung entstehen (Beispiel: Amöbe), deuten bereits auf eine mögliche Funktion einfachster Membranen als Zelluldarorgane mit Regulationseigenschaften. Noch weiter entwickelt sind die Membranen 3. Ordnung, die chemisch nicht mehr einheitlich sind und membranöse Emulsionen darstellen, in denen Wasserlösliches mit Wasserunlöslichem (Lipoiden) zu einem kolloiden System vereinigt ist (Beispiel: Metazoenzelle). Ein derartiges Trennungsgelände ist qualitativ allen möglichen Stofftransportanforderungen des Organismus gewachsen; durch quantitative Variationen ergeben sich die verschieden differenzierten Zellen.

Zustandsänderungen der Zellmembranen vermögen das intracelluläre Geschehen in ganz neue Bahnen zu leiten. Solche erfolgen wahrscheinlich bei der Befruchtung — bei der natürlichen und der durch Narkotica eingeleiteten künstlichen — u. bei der Hämolyse der roten Blutkörperchen durch indifferente Narkotica. Zwischen die hypothetische Lipoidbeeinflussung bei der künstlichen Parthenogenesis und die wirkliche bei der Hämolyse, zwischen Richtungsänderung des intracellulären Geschehens einerseits und morphologischem Zelltod andererseits, schiebt sich die Funktionshemmung, die Narkose, als Folge einer Membranzustandsänderung durch chemische Stoffe. Bei der Narkose durch Alkaloide läßt sich die Wrkg. auffassen als die Resultante aus einem Adsorptionsvorgang und einer Affinitäten-

sättigung im Sinne EHRLICHS, wobei Verhältnisse walten, die illustriert werden können durch eine in Anilindampf befindliche wss. Lsg. von HCl, welche mit Öl überschiehtet ist, Anilin ist das Alkaloid, Öl die lipide Zellhaut, die wss. HCl der Zellinhalt.

Ein direkter Beweis für die Rolle der Zellmembranen liegt in den Wrkgg. der Alkalien (K) und Erdalkalien (Ca, Ba), sowie einiger Glucoside (Digitalis) u. Alkaloide (Muscarin, Atropin) auf die Funktion überlebender Organe (Froschherz). Hier handelt es sich um Ionenreaktionen, welche die Zustandsänderungen des dispersen Kolloidsystems der Zellmembran bewirken. In vollständig gleichsinniger Weise wie die Funktionen der Organe werden die verschiedenen bioelektrischen Eigenschaften verschiedener Organe (Skelett-, Herzmuskel), welche erwiesenermaßen von den Zellelektrolyten abhängen, durch die genannten Agenzien verändert. Ebenso wie die spezifischen Rkk. verschiedener Organe als Membrandeformationen darstellbar sind, lassen sich auch artspezifische Verhältnisse, sowie temporäre u. dauernde Anpassungserscheinungen der Organismen mit Rkk. der Zellmembran in Zusammenhang bringen. Zum Schlusse wird betont, daß die Bedeutung der Zellmembran bestimmend sein muß für die praktische Lösung u. Lösbarkeit pharmakologischer Aufgaben. (Naturw. Rundsch. 27. 621—24. 5/12. 639—42. 12/12. 649—52. 19/12. [19/9.*] 1912. Freiburg i. B.)

GUGGENHEIM.

A. Nestler, *Ist Pastinaka hautreizend?* Die Angaben einiger Autoren, daß *Pastinaca sativa* hautreizend wirkt, konnte Vf. nicht bestätigen. Es ließ sich aus der Pflanze auch kein Hautgift extrahieren. Dasselbe gilt für *Pastinaca opaca*. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 30. 581—86. 24/12. [16/11.] 1912. Prag.)

KEMPE.

Camill Lhoták von Lhota, *Versuche über die Fixation des Digitoxins (Merck) im Organismus des Kaninchens nach intravenöser Injektion, nebst vergleichenden Versuchen mit Strophantin g.* Die Ergebnisse seiner Verss. faßt Vf. folgendermaßen zusammen: Injiziert man das *Digitoxin* (MERCK) intravenös einem Kaninchen, so verschwindet das Gift sofort aus dem Blut, u. zwar unter bestimmten Umständen selbst in der zehnfach letalen Dosis. Diese Fixation des Digitoxins findet aber nur bei Tieren mit unversehrten Funktionen der Organe, speziell des Herzens, statt. Bei irgendwie geschädigten Tieren kann man schon die doppelt letale Dosis im Blute nachweisen. Nach sehr großen Dosen (zehnfach letal u. darüber) findet man das Digitoxin in allen Organen, namentlich im Herzen u. in der Leber. Je länger der Gefäßweg ist, den das injizierte Digitoxin bis zum Herzen zurücklegen muß, um so größer muß die Dosis sein, um die gleiche Wrkg. hervorzurufen; hieraus, sowie aus anderen Beobachtungen geht hervor, daß das Digitoxin, außer im Herzen, speziell in den Blutgefäßen fixiert wird. Auch chemisch läßt sich das Digitoxin an der Applikationsstelle in großer Anhäufung nachweisen. Intravenös injiziertes *Strophantin g* verschwindet aus dem Blut unmittelbar nach der Injektion nur in sehr geringfügiger Menge. (Biochem. Ztschr. 48. 144—54. 8/1. 1913. [4/12. 1912.] Prag. Pharmakolog. Inst. d. böhm. Univ.)

RIESSER.

Gärungschemie und Bakteriologie.

A. v. Lebedew, *Über den Mechanismus der alkoholischen Gärung.* Die Ausführungen sind identisch mit denen der S. 185 referierten Mitteilung. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 11. 1039—41. 20/12. [2/10.] 1912.)

RIESSER.

A. Fernbach, *Die Säuerung der Moste durch die Hefe im Verlaufe der alkoholischen Gärung.* Vf. hat die Wrkg. verschiedener Hefen auf Zuckerlsgg., denen

wachsende Mengen von Weinsäure zugesetzt worden waren, studiert und festgestellt, daß in allen Fällen die Zunahme der Acidität um so stärker war, je weniger S. die ursprüngliche Fl. enthielt. Die verschiedenen Hefen unterliegen also hinsichtlich der Acidität, welche sie hervorrufen, abgesehen von ihren individuellen Eigenschaften, dem Einfluß der Acidität des Milieus, in welchem sie wirken. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 77—79. [6/1.*]) DÜSTERBEHN.

L. Schkorbatow, *Zur Morphologie und Farbstoffbildung bei einem neuen Hyphomyceten (Gemmophora purpurascens nov. gen. et spec.)*. Vf. beschreibt einen Pilz, der einen roten Farbstoff, besonders bei Kultur in Dextrinlsg., bildet. Der Farbstoff läßt sich leicht mit W. oder wss. A. ausziehen, ist swl. in absol. A., unl. in Chlf., Bzl. Die wss. und alkoh. Lsg. ist sowohl im durchfallenden, wie im reflektierten Licht karminrot; Fluorescenz fehlt. Der Farbstoff ist recht widerstandsfähig gegen SS. und Laugen. Mit einem der bisher bekannten Pilzfarbstoffe ließ er sich nicht identifizieren. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 30. 474—82. 28/11. [2/10.] 1912. Charkow. Botan. Inst. d. Univ.) KEMPE.

A. Viehöver, *Über den Nachweis von Chitin bei Bakterien*. Während frühere Autoren das Chitin nicht mit Sicherheit bei Bakterien nachweisen konnten, gelang es dem Vf., das Chitin bei einer Anzahl von Bakterien mikrochemisch nachzuweisen, und zwar nach der Methode von VAN WISSELINGH (Jahrbücher für wiss. Botanik 31). Die Bakterien werden mit 50%ig. KOH-Lsg. 15 Min. bei 6 Atmosphären Druck = 164° erhitzt, die Bakterienreste nacheinander mit 75%ig., 50%ig. und 25%ig. Glycerin sorgfältig ausgewaschen, zwischen Objektträger und Deckglas mit Jodjodkaliumlsg. (2 g J, 1 g KJ und 200 ccm W.) behandelt und diese Lsg. völlig durch überschüssigen Zusatz von 1%ig. H₂SO₄ verdrängt. Bei Ggw. von Chitin erhält man im Präparat eine violette Färbung, zu deren Beobachtung bei Bakterien man mindestens eine 2000-fache Vergrößerung benutzen muß. Nach diesem Verf. konnte bei folgenden Bakterien Chitin nachgewiesen werden: Bacillus alvei, Bac. asterosporus, Bac. amylobacter, Bac. fusiformis, Bac. luteus, Urobacillus Leubei BEIJERINCK, Urobacillus pasteurii, Bacillus probatus, Bac. robur, Bac. sphaericus, Bac. subtilis, Bac. tumescens u. Sarcina ureae. Gelegentlich beobachtete Vf. auch eine Rotfärbung der Bakterien in 50%ig. Kalilauge. Diese beruht wohl auf dem V. eines mit konz. KOH sich rot färbenden Bakterienschleimes. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 30. 443—52. 28/11. [8/8.] 1912. Marburg a. L. Botan. Inst. der Univ.) KEMPE.

Müller-Thurgau und A. Osterwalder, *Die Bakterien im Wein und Obstwein und die dadurch verursachten Veränderungen*. Nach einer Darlegung der bisherigen Kenntnisse von den durch Bakterien im Weine verursachten Veränderungen schildern Vf. die Reinzüchtung und Kultur von Weinbakterien und teilen die Resultate von Untersuchungen über 4 von ihnen gezüchtete Weinbakterienarten (Gruppe des Bact. mannitopoeum, des Bact. gracile, Mikrokokkusgruppe, Microc. acidovorax u. variococcus) in morphologischer, kultureller und physiologisch-chemischer Beziehung mit. Das Schlußkapitel bildet die Besprechung der durch Bakterien verursachten Veränderungen im Weine (Säureabbau, Milchsäurestich und Mannitgärung, Mäuselgeschmack, das Umschlagen der Weine) und die Anwendung der gewonnenen Ergebnisse bei der Beurteilung von Weinen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 36. 129—338. 28/12. [August.] 1912. Wädenswil. Schweizer Vers.-Anst. f. Obst-, Wein- u. Gartenbau.) PROSKAUER.

Alois Kroulik, *Über thermophile Cellulosevergärer*. Die Mikroorganismen (Bakterien und aktinomycetenähnliche Organismen), welche die typische Cellu-

lose auch bei hoher Temperatur (60—65°) zers., sind in der Natur sehr verbreitet und kommen besonders dort vor, wo die Cellulosen der natürlichen Zers. anheimfallen. Vf. schildert den Vorgang der Cellulosezers. bei 60—65°; es beteiligen sich daran mehrere Arten von Mikroorganismen, von denen Vf. einige beschreibt. Zu den Cellulosegärern gehören Bakterien, die Asparagin, Pepton assimilieren, aber nicht Nitrat-N; Hexosen und Disaccharide werden vergoren. Daß reine Cellulose von diesen Zersetzern manchmal nicht angegriffen wird, führt Vf. auf das Fehlen von Fe zurück. Bei der Cellulosezers., die am besten unter Luftzutritt vor sich geht, entsteht CO₂, Ameisen-, Essig- u. Buttersäure neben einer geringen Menge näher nicht bestimmter, O-haltiger, flüchtiger Stoffe. Unter Anaerobiose entstanden H₂, CO, nebenbei auch mitunter erhebliche Mengen von H₂S; CH₄ wurde nicht nachgewiesen, sonst konnten als Endprodd. vollständiger anaerobiotischer Zers. dieselben Prodd., wie bei der Aerobiose konstatiert werden. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abtlg. 36. 339—46. 28/12. 1912. Prag. Bakteriolog. Inst. d. K. K. Böhm. techn. Hochschule.) PROSKAUER.

S. M. Wislouch, *Thioploca ingrica* nov. sp. Der Vf. beschreibt eine neue Art der Gattung Thioploca der Schwefelbakterien, Thioploca ingrica, aus den oberen Schichten des Schlammes der Newamündung. Sie bildet dünne, weiße Fäden, welche u. Mk. als Bündel von schwefelführenden Beggiatoa-ähnlichen Fäden erscheinen, die von ziemlich starken, zuweilen faltigen Gallertscheiden umgeben sind. Von der Thioploca Schmidlei unterscheidet sich diese Art durch die wesentlich geringeren Maße. Die Farbe der durch Osmiumsäuredämpfe fixierten und in W. eingelegten Fäden von Thioploca ingrica geht in ein schwaches Gelbgrün über, was auf das Vorhandensein der für blaugrüne Algen charakteristischen Farbstoffe Phycocyan und Chlorophyll deutet — eine neue Bestätigung der nahen Verwandtschaft zwischen Thioploca und den blaugrünen Algen. (Russkij Wratach 1911. Nr. 51; Ber. Dtsch. Botan. Ges. 30. 470—74. 28/11. [22/9.] 1912.) BLOCH.

R. Kolkwitz, *Über die Schwefelbakterie Thioploca ingrica* Wislouch. Der Vf. fand die Schwefelbakterie Thioploca ingrica Wislouch (vgl. vorstehendes Referat) auch im Frischen Haff in der Brackwasserzone in kalkschalenhaltigem, breiigem Schlamm. Die Schwefeltröpfchen in den lebenden Zellen der Bakterien verschwinden beim Aufbewahren des mit etwas W. überschichteten Schlammes verhältnismäßig schnell, wohl infolge energischer Oxydationstätigkeit der Zellen. Die Beschaffenheit der im W. gelösten Verb. dürfte für das V. u. den Bestand der Thioploca schwerlich ausschlaggebend sein, wohl aber der Standort im Schlamm u. die Einwirkungsmöglichkeit von Sauerstoff. Thiolithrix hat Standort über dem Schlamm, Beggiatoa auf dem Schlamm, Thioploca im Schlamm. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 30. 662—66. 24/12. [29/11.] 1912.) BLOCH.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Joseph Head, *Zahnreinigungsmittel und ihre Bestandteile*. Bericht über die Zus. zahlreicher O-bspaltender Zahnreinigungsmittel und Rezepte für einwandfreie Präparate. Betreffs Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Mid. Rev. 47. 5—12. Januar. Philadelphia.) GRIMME.

L. L. Lloyd und W. M. Gardner, *Ein Fall einer Quecksilbervergiftung und die Bestimmung des Quecksilbers in Textilstoffen*. Es handelte sich um Vergiftungsfälle bei der Herst. von Filzhüten; bei den angestellten Nachforschungen ergab

sich, daß das Rohmaterial von den Fellohndlern mit einer sauren Lsg. von Hg-Nitrat behandelt wird. 6 Proben davon in dem Zustande, wie sie von den Hutfabrikanten gekauft werden, enthielten 0,09—0,175% Hg. Zum *Nachweise des Hg* empfehlen Vf. etwa 5 g mit wenig Königswasser, das mit der 3-fachen Menge W. verd. ist, zu erwärmen, mit einem geringen Überschusse von Zinkstaub zu behandeln und dann mit überhitztem Wasserdampf bei 160—170° abzudestillieren. Im Kühler befinden sich Rollen von Cu-Drahtgewebe, mit denen sich das Hg amalgamiert. Diese Rollen werden mit A. abgewaschen, an der Luft getrocknet und in Glasröhren, die einseitig geschlossen und am anderen Ende dünn ausgezogen sind, schwach erhitzt. Das Hg kondensiert sich im dünnen Ende und kann daselbst mit Jod erkannt werden. Zur *Best. des Hg* wird die Substanz mit verd. Königswasser (1 S. : 2 W.) auf etwa 50° erwärmt, die Lsg. abgegossen und das Ausziehen etwa 6-mal wiederholt. Es darf kein konz. Königswasser verwendet werden, da HgCl₂ mit HCl-Gas flüchtig ist. Die vereinigten Auszüge werden mit NaOH schwach alkal. gemacht, mit H₂S gesättigt und nach kurzer Zeit mit Essigsäure angesäuert. Der Nd. wird nach dem Auswaschen mit w. verd. HNO₃ behandelt, in verd. Königswasser gel. und colorimetrisch durch Zusatz einer alkal. Lsg. von KJ u. NH₃ bestimmt. Als Vergleichslsg. dient eine solche, die 0,1 g Hg in 1 l enthält (am besten dargestellt durch Lösen von Hg in verd. Königswasser); mehr als 10 ccm dieser Lsg. dürfen zu einem Vers. nicht verwendet werden, da die Färbung sonst zu dunkel wird, und sich bald ein Nd. bildet. Ein zum Abfiltrieren des HgS-haltigen Nd. besonders geeignetes Filter wird beschrieben. (Journ. Soc. Chem. Ind. 31. 1109—12. 16/12. [18/11.*] 1912.) RÜHLE.

Constantino Gorini, *Über einen fadenziehenden Milchsäurebacillus (Bacillus casei filans)*. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 42. 1—3. 1/1. — C. 1912. II. 1985.) GRIMME.

Klein, *Chemische Zusammensetzung portugiesischer Käsesorten*. (Vgl. S. 45.) Tabellarische Zusammenstellung von 104 Analysen verschiedener Sorten portugiesischen Käses. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 42. 4—7. 1/1.) RÜHLE.

C. von der Heide, *Untersuchung von Mosten des Jahres 1912 aus den preussischen Weinbaugebieten*. (Vgl. Vf., Ztschr. f. Unters. Nahrgr.- u. Genußmittel 23. 523; C. 1912. II. 139.) Untersucht wurden 600 Moste, darunter 6 rote. Über die Ergebnisse wird eine kurze, statistische Aufstellung gegeben. Im Rheingau betrug das mittlere Mostgewicht etwa 70° (Schwankung 42—106°), der mittlere Säuregehalt etwa 1,3 g (Schwankung 0,94—2,20 g); im gesamten Moselgebiete entsprechend Mostgewicht etwa 55° (33—86°), Säuregehalt etwa 1,7 g (1,06—2,56 g). (Ztschr. f. Unters. Nahrgr.- u. Genußmittel 25. 57—58. 1/1. 1913. [26/11. 1912.]) RÜHLE.

Krug und Schätzlein, *Untersuchung 1912er Moste der Pfalz*. Untersucht wurden 658 Moste, darunter 74 rote. Über die Ergebnisse wird eine kurze, statistische Aufstellung gegeben. Das höchste Mostgewicht betrug 104°, der niedrigste Säuregehalt 0,82 g, der höchste 2,78 g in 100 ccm. (Ztschr. f. Unters. Nahrgr.- u. Genußmittel 25. 59—61. 1/1. 1913. [27/11. 1912.] Speyer. Landw. Kreisvers.-Stat. u. öffentl. Unters.-Anst. u. Neustadt a. H. Chem. Stat. der Kgl. Lehr- u. Vers.-Anst. f. Wein- u. Obstbau.) RÜHLE.

M. Kondo, *Der anatomische Bau einiger ausländischer Hülsenfrüchte, die jetzt viel in den Handel kommen*. Eingehende anatomische u. morphologische Beschreibung der Samen (Nomenklatur nach v. MARTENS) 1. der Sojabohne (Glycine Soja), 2. schwarzäugigen Langbohne (Dolichos melanophthalmus), 3. chi-

nesischen Langbohne (*Vigna sinens*), 4. gemeinen Lablabbohne (*Dolichos Lablab*), 5. Canavaliabohne (*Canavalia ensiformis*), 6. Platterbse (*Lathyrus sativus*) und 7. gemeinen Kicher (*Cicer arietinum*). Ganz kurz werden noch die Lima- oder Mondbohne (*Phaseolus lunatus* L.) und die Feuer- oder spanische Bohne (*Phaseolus multiflorus* Willd.) erwähnt. Das Kotyledonargewebe der Bohne zu 1. ist oft ganz stärkefrei, enthält manchmal sehr kleine Stärkekörner, stets Protein und viel Fett. Das Kotyledonargewebe der Bohnen zu 2. bis 7. enthält Stärke und Protein. (Ztschr. f. Unters. Nahrungs- u. Genußmittel 25. 1—56. 1/1. 1913. [17/10. 1912.] Tokio.) RÜHLE.

S. Sawamura, Über *Bacillus Natto*. Die Herst. von Natto findet in der Weise statt, daß man gekochte Sojabohnen in Reisstroh verpackt über Nacht an einem w. Orte stehen läßt. Die M. wird dabei gelblich und überzieht sich mit einer charakteristischen, schleimigen Schicht. Vf. hat den Erreger dieser schleimigen Gärung isoliert. 1 μ dicke, 2—3 μ lange, zu 2 oder mehreren zusammengelagerte, bewegliche, aerobe, an den Enden abgerundete Stäbchen, die sich nach der Methode von GRAM nicht färben lassen. Nachstehend einige Angaben über die Wachstumbedingungen. In Bouillon bilden sich hellbraune Klümpchen, ebenso in Peptonlg., jedoch von hellerer Färbung, auf Agar entstehen flache, unregelmäßige Kolonien, Gelatine wird verflüssigt. In Sojabohnenagar sind die Kulturen dunkelbraun gefärbt, auf Kartoffeln bilden sich gefaltete Rasen ähnlich denen des Kartoffelbacillus. In Glucosebouillon ist keine Gasentw. bemerkbar. Azolithminmilch wird zunächst gerötet, dann entfärbt, nach einigen Tagen wird neu zugfügtes Azolithmin gebläut. In Peptonkultur ließ sich nach 7-tägigem Stehen bei 32° *Indol* nachweisen, H_2S wird nicht gebildet. *Bacillus Natto* entwickelt ein trypsinartiges Enzym, welches das Sojaprotein zers., andererseits wird auch Diastase gebildet, jedoch ließ sich in Sojabohnenkultur kein reduzierender Zucker nachweisen, da das Kulturmedium keine Stärke enthält. (Veröffentlichungen des 8. internat. Kongresses f. angew. Chem. 14. 145—47. 19/1. Tokyo. Landwirtsch. Inst. d. Univ. Sep. v. Vf.) GRIMME.

S. Sawamura, Untersuchungen über die Herstellung von Tee. 1. *Wirkung der Dämpfung auf die Wirksamkeit der Enzyme der Teeblätter.* Teeblätter enthalten nach den Unterss. des Vf. sowohl Oxydase wie Diastase. Erstere wird durch 30 Sek. langes Dämpfen vollständig vernichtet, während letztere in dieser Zeit nicht angegriffen wird. Es empfiehlt sich, die Dämpfung so zu regulieren, daß die diastatischen u. aromabildenden Enzyme intakt bleiben, während die oxydierenden Faktoren abgetötet werden. — 2. *Wirkung des Rollens auf die Löslichkeit des Tees.*

	Kontrollproben	Tenchä	Gyokoro
Trockensubstanz	17,545	23,021	31,656
Stickstoffhaltige Substanz	28,068	31,869	34,427
Tannin	4,127	8,216	34,374
Thein	55,965	63,559	79,453
Asche	49,750	64,083	63,708

Frischer Tee derselben Ernte wurde einmal gedämpft und ohne Rollen getrocknet (Kontrollprobe), eine zweite Portion wurde auf grünen Tee (Gyokoro) verarbeitet, die dritte auf Tenchattee unter Rollen der Blätter. In den 3 Mustern wurden die l. Substanzen bestimmt durch 5 Minuten langes Ausziehen von 10 g der gepulverten, 1 Stde. bei 100° getrockneten M. mit 400 ccm sd. W., abfiltrieren und auswaschen mit 100 ccm sd. W. Die Unters. des getrockneten Auszuges ergab, daß das Rollen

die Löslichkeit nicht wesentlich beeinflußt, dagegen konnte ein kleiner Rückgang des Tannins festgestellt werden. In einem anderen Vers. wurde der nicht gepulverte Tee mit W. ausgezogen. Die Analyse der Auszüge ergab die in der Tabelle angegebene Löslichkeit der einzelnen Bestandteile (berechnet in %).

Es ergab sich also hier eine starke Vergrößerung der Löslichkeit, hervorgerufen durch das Rollen der Blätter vor der Fermentation. — 3. *Wirkung der Erhitzung auf die chemische Zus. des Tees.* Die Trocknung des Tees findet ausschließlich bei künstlicher Wärme statt, und zwar ergaben eingehende Verss., betreffs deren auf das Original verwiesen werden muß, für grünen Tee ein Temperaturoptimum von 70°, für schwarzen Tee von 80°. Wird die Temp. höher getrieben, so gehen Tannin u. Thein bedeutend zurück, ersteres durch Oxydation, letzteres durch Verflüchtigung. Geringere Erhitzung verringert die Löslichkeit, zu hohe beeinträchtigt die Farbe. (Veröffentl. des 8. intern. Kongresses für angew. Chemie 18. 313—22. 19/1. Tokyo. Landwirtsch. Inst. d. Univ. Sep. vom Vf.) GRIMME.

Medizinische Chemie.

W. Barikine, *Über die Reaktion zwischen dem Diphtherietoxin und -antitoxin.* Der Heilwert des Diphtherieserums ist unabhängig von seinem Antitoxingehalt, bestimmt nach EHRlich. Um sich eine Vorstellung von der Wirksamkeit des Diphtherieserums zu machen, muß man nicht nur die Menge der Antitoxine bestimmen, sondern auch die Avidität, eine prinzipielle Eigenschaft, welche das Serum befähigt, mit größerer oder geringerer Energie Toxin aus seiner Verb. mit der vergifteten Zelle herauszuziehen. Die Avidität des Diphtherieserums und sein Antitoxingehalt muß in vitro und in einem kolloidalen Milieu, wie z. B. im Poolserum des Versuchstieres, bestimmt werden. Die möglichst schnelle Bindung (Optimum der Rk.) von Diphtherietoxin und Antitoxin liegt in den Grenzen einer bestimmten Konzentration der beiden Komponenten; ein Überschuß an Toxin kann zuweilen die Rk. hemmen. Die Bindung Toxin-Antitoxin ist eine reversible Rk.; diese Eigenschaft kann die Ursache einiger postdiphtherischen Lähmungen sein. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 15. 329—50. 30/11. [16/7.] 1912. Kasan. Bakteriolog. Inst.) PROSKAUER.

A. Cobenzl, *Mittel gegen leichtere Verbrennung.* Der Vf. hat gelegentlich einer Verbrennung durch Überfließen einer mit Silbernitratlg. durchfeuchteten größeren Menge Chlorsilber, in die Zinkstaub eingetragen war, die Beobachtung gemacht, daß Zinksalze — hierbei hauptsächlich *Chlorzink* — schmerzstillend wirken. Die Haut wurde runzelig, trocken u. löste sich nach 8—10 Tagen von der inzwischen darunter neugebildeten ab. (Chem.-Ztg. 36. 1437—38. 10/12. 1912. Nußloch bei Heidelberg.) JUNG.

A. Trillat und F. Mallein, *Untersuchung der Wirkung des Filtrats oder Destillats einer frischen Kultur von B. proteus auf die Entwicklung der Pneumococcie bei den Mäusen.* (Vgl. TRILLAT u. FOUASSIER, S. 554.) Vff. haben Mäusen 2 Tropfen einer Pneumokokkenemulsion, die entweder mit 5 ccm steriler Bouillon oder mit 5 ccm des Filtrats oder Destillats einer frischen Kultur von B. proteus verdünnt worden war, injiziert und festgestellt, daß die Tiere, welche das Filtrat, bezw. Destillat der Kultur des B. proteus erhalten hatten, bedeutend rascher der Krankheit erlagen als die anderen. Diejenigen Mäuse, welche zur Kontrolle nur von dem Filtrat, bezw. Destillat ohne Pneumokokken erhalten hatten, blieben sämtlich am Leben. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 1625—27. [30/12.* 1912.]

DÜSTERBEHN.

F. H. Thiele und D. Embleton, *Über die Rolle von Lipoiden bei der Immunität*. Die Phosphatide besitzen keine arteigene Eigenschaften, sondern verhalten sich für alle Tierarten gleich, sie wirken nicht spezifisch und fremdartig bei verschiedenen Tieren und können deswegen keine Antikörperbildung hervorrufen. Vff. arbeiteten zuerst mit Hammelerythrocyten; diese wurden sorgfältig gewaschen, rasch im Vakuum getrocknet und mit Aceton, mit Aceton und Äther, und mit Aceton, Ä. u. A. extrahiert. Die verschiedenen Rückstände von den 3 Extraktionen wurden getrennt Kaninchen eingespritzt, ebenso eine Mischung der Lipoide. Das Serum der mit diesen verschiedenen extrahierten Rückständen und Lipoiden vorbehandelten Tiere ergab folgendes: Das Serum der mit den Rückständen behandelten Tiere wirkt quantitativ und qualitativ so gut hämolysierend und agglutinierend, wie das Serum von Kaninchen, die mit unextrahierten Blutkörperchen vorbehandelt waren. Partielle oder komplette Extraktion macht keinen wesentlichen Unterschied; die Entfernung der Lipoide begünstigt nicht die Entstehung eines agglutinierenden Serums. Die Lipoide allein können keine Antikörperbildung hervorrufen.

In gleicher Weise extrahierte Katzenlebern u. -nieren ergaben, daß das Serum der mit den Rückständen vorbehandelten Tiere ebenso hämolysierend, agglutinierend und präcipitierend wirkt, wie wenn die Tiere mit nicht extrahierten Geweben vorbehandelt wurden; die Komplementbindung fällt ebenso deutlich bei Verwendung von Rückständen aus, wie die Hämolyse und Agglutination. Das Serum der Kaninchen, die mit Lebern und Nieren von Katzen vorbehandelt waren, wirkte nur präcipitierend auf Leber- und Nierenextrakte, jedes für sich auch auf Leber- u. Nierenextrakt, aber nicht auf Katzenserum. — Die mit Lipoiden vorbehandelten Tiere entwickelten keine von den obengenannten Eigenschaften. Das durch Präcipitin gefällte Präcipitinogen in alkoh. Extrakten ist kein Lipoid, sondern nur Protein, das in alkoh. Lsg. gegangen ist.

Die aus Eidotter extrahierten Lipoide spielen keine Rolle bei der Anaphylaxie der Meerschweinchen; diese lassen sich auch mit dem extrahierten Antigen überempfindlich machen, wie mit dem unveränderten. Typische Anaphylaxie kann auch in Tieren auftreten, die mit unextrahierten roten Blutkörperchen u. Geweben vorbehandelt waren.

Aus allem ergibt sich, daß die Phosphatide nicht spezifisch, sondern nur einfach allgemein gültige Energiemittel für jedes Tier sind. Sie können nicht zur Antikörperbildung anregen und ihre Entfernung aus den Geweben scheint keinen Einfluß auf ihre antigene Eigenschaft zu haben. Die Phosphatide können nicht als Antigene für die BORDET-GENGOUSSche Rk. dienen, wohl aber die homologen Lipoide des mit Bandwurm vorbehandelten Kaninchenserums. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therapie. I. Tl. 16. 160—77. 18/1. 1913. [7/9. 1912.] London. Bakteriolog. Lab. der Krankenhausschule d. Univ.) PROSKAUER.

F. H. Thiele und D. Embleton, *Einige Beobachtungen über die Entstehung von Temperaturverschiedenheiten*. Die Verss. stehen im engen Zusammenhang mit den im vorstehenden Referat berichteten. Es wurden sowohl Stoffe verwendet, die nicht bacillären Ursprunges sind, wie anorgan. Salze, Subst. organ. Natur, z. B. Lecithin, außerdem Blutkohleemulsionen, als auch bacilläre Substanzen u. Proteide (Extrakte von Bakterien, Eiereiweiß, Serum, Enzyme, Monoaminosäuren). — Die Temperatursturz u. Fieber produzierenden Substanzen sind dieselben; letztere sind nicht tiefere Abbauprodukte als die die Temp. erniedrigenden. Die die Temp. beeinflussenden Stoffe sind einheitlich und werden durch Spaltung des Antigens hervorgerufen; jedoch besitzen nicht alle Spaltungsprodukte die gleichen Eigenschaften zwecks Fieberproduktion. Die Unterschiede in den verschiedenen Antigenen sind

der chemischen Zus. zu verdanken; je mehr Diaminosäuren das Antigen enthält, desto toxischer wirken die Spaltungsprodd.; das *Bakterieneiweiß* ist wahrscheinlich ähnlicher Zus. Die sog. Endotoxine verschiedener Autoren sind wohl ebenfalls frühe Spaltungsprodd. des Antigens.

Der Körper, der in überempfindlichen Tieren und dessen Gewebe die Spaltung zustande bringt, ist ein Enzym und kein echter Antikörper; das spezifische Enzym ist wahrscheinlich eine Vorstufe in der Produktion des spezifischen Antikörpers. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 16. 178—223. 18/1. 1913. [7/9. 1912.] London. Bakteriöl. Lab. d. Krankenhausschule d. Univ.) PROSKAUER.

Pharmazeutische Chemie.

Neue Arzneimittel und pharmazeutische Spezialitäten. *Glaudin* ist ein wss. Extrakt aus dem Infundibularteil der Hypophyse, von Eiweißkörpern befreit und stabilisiert. 1 cem entspricht 0,2 g frischer Substanz. — *Sanocalcin* besteht nach Angabe des Fabrikanten aus Calciumglycerophosphat + Calciumphospholactat in molekularem Verhältnis. Das Prod. ist swl. in W.; die Lsgg. scheidem beim Erhitzen das Salz wieder aus. — *Ninhydrin* ist der geschützte Name für Triketohydrindenhydrat, das ABDERHALDENSche Reagens auf Eiweiß, Peptone, Polypeptide etc. — *Calciron* ist ein neues Mittel gegen Tuberkulose, welches Calciumglycerolactophosphat und Kal. sulfogujacolicum in einem angenehm schmeckenden Malzsirup gel. enthält. — *Argaldin* ist ein mit abgebautem Eiweiß hergestelltes Silberpräparat, das, auf Schleimhäute gebracht, Formaldehyd abspaltet. — *Asthmolylin* ist eine sterile, wss. Lsg. von Nebennierenextrakt in Verb. mit dem Extrakt aus den infundibularen Lappen der Hypophyse. Soll als Mittel gegen Asthma zu subcutanen Einspritzungen dienen. — *Brophenin* ist das Bromisovalerylaminoacetat-p-phenetidin, $C_6H_5O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH(CH_3)_2$, weißes, nahezu geruch- u. geschmackloses, in W. wl. Pulver, F. 157°. — *Phylacogene* sind Vaccine; in den Handel kommen Erysipelas-, Gonorrhoea-, Mixedinfektion- u. Rheumatismus-phylacogen. — *Sinecain* ist eine 3%ig. Lsg. von Chininchlorhydrat, die außerdem 3% Antipyrin und 0,005% Adrenalin enthält u. als Lokalanästheticum verwendet werden soll.

Kephalidon ist der geschützte Name für bromwasserstoffsäures Aminoacet-p-phenetidincoffein, erhalten durch Auflösen von gleichen Mol. Aminoacet-p-phenetidin, Coffein und HBr in W. und Eindampfen der Lösung im Vakuum, weißes, bitter schmeckendes Krystallpulver, F. 192°, langsam l. in k., leichter in h. W. und A.; die wss. Lsg. reagiert gegen Lackmus schwach sauer. — *Kupferlecithin* ist eine Verb. von Kupferchlorid mit Lecithin, die 4,5% Cu enthält und von A. STRAUSS als Ätzmittel gegen Hautkrebs empfohlen wird. — *Hycyan* werden Quecksilberoxy-cyanidpastillen genannt, die halbkreisförmig sind, eine bläuliche Farbe besitzen u. sich in festen, halbkreisförmigen Celluloidhülsen befinden. — *Laudanon* ist ein neues Opiumpräparat, welches eine Kombination verschiedener Opiumalkaloide enthält. — *Narkodeon* ist der geschützte Name für kombinierte Narkotincodeinpastillen gegen Katarrhe der Luftwege. — *Yohydrol* ist der geschützte Name für Yohimbinum hydrochloricum Riedel. — *Choleval* ist eine 2%ig. Lsg. von reinem kolloidalen Ag mit 7,5% choleinsäurem Na als Schutzferment. — *Errasincalcium* ist das Ca-Salz der Acetyl-p-kresotinsäure. — *Pyrothen* ist ein neues Desinfektionsmittel zur Bekämpfung der Viehseuchen; es wird durch Erhitzen von 60 g Kresol mit 60 g konz. und 15 g rauchender H_2SO_4 dargestellt und bildet eine gelbe, sirupöse, nach SO_2 und Kresol riechende Fl. Festes Pyrothen ist ein Gemisch von 6,3 g $ZnSO_4$, 25 g eingedampftem Pyrothen, 18,7 g Na_2SO_4 und 10 g Na_2SO_3 . — *Sana-*

sklerose sind 0,5 g schwere Tabletten, die aus einer Mischung von 3 g 40%ig. Lecithinalbumin, 1 g KJ u. 1 g Nährsalz hergestellt werden. — *Acitrin* ist der Phenylcinchoninsäureäthylester, gelbliches, geruch- u. geschmackloses Pulver, P. 59°, swl. in W., ll. in organischen Lösungsmitteln. Ist ein recht brauchbares Mittel zur Entfernung uretischer Ablagerungen. — *Biozyme* ist ein neues Hefepreparat, welches aus hellbraunen, kleinen, fadenförmigen Stengelehen, die dem Cachou ähnlich sehen, bestehen und den typischen Geruch der frischen Hefe besitzen. — *Grotan* sind Chlorkresoltabletten, die eine molekulare Verb. von p-Chlor-m-kresolnatrium mit freiem p-Chlor-m-kresol enthalten. Diese Verb. ist nicht hygroskopisch, nahezu geruchlos, sehr wenig giftig, fast reizlos und von außerordentlich baktericider Wrkg. — *Ebaga* ist eine neue Salbengrundlage, die aus verschiedenen konzentrierten Kaliumverb. mit Stearin- und Palmitinsäure, sowie geruchlosen Mineralölen bestehen soll, in W. l., neutral, weich u. von weißer Farbe ist. — *Scabosan* ist eine Salicylnicotinseife, die zur Behandlung der Scabies Verwendung finden soll. (Pharmaz. Ztg. 57. 816. 9/10.; 856. 23/10.; 877. 30/10.; 905—6. 9/11.; 918. 13/11.; 940. 20/11.; 947—48. 23/11.; 980. 4/12.; 1029. 21/12. 1912.) DÜSTERBEHN.

Ludwig Kroeber, *Argentum proteinicum* — *Albumosesilber*. Vf. bespricht ausführlich und kritisch die Prüfungsvorschriften des D. A. B. V. u. die MARSCHNERsche Ag-Bestimmungsmethode (Apoth.-Ztg. 27. 887; C. 1912. II. 2150). Aus vergleichenden Unterss. von Protargol und zahlreichen Ersatzpräparaten ergibt sich, daß letztere mit *Protargol* im allgemeinen Sinne nicht als identisch zu bezeichnen sind, was wohl auf die Verschiedenheit des benutzten Eiweißes zurückzuführen ist. Einzelheiten sind im Original nachzusehen. (Apoth.-Ztg. 28. 6—8. 1/1. München-Schwabing.) GRIMME.

Agrikulturchemie.

F. H. Hesselink van Suchtelen, *Methode zur Gewinnung der natürlichen Bodenlösung*. Vorläufige Mitteilung. Das W. wird aus dem Boden durch Hindurchsaugen von Paraffinöl verdrängt und von dem Paraffinöl durch Zentrifugieren getrennt. Die in verschiedenen Boden enthaltenen Fl. weisen Unterschiede in ihrer Zus. auf. (Journ. f. Landw. 60. 369—70. 28/12. [Juli.] 1912. East Lansing, Michigan. Landw. Vers.-Station.) KEMPE.

E. Blanck, *Bemerkungen zu den von D. J. Hissink zu meiner Arbeit über die chemische und physikalische Beschaffenheit der Roterden gemachten Bemerkungen*. Vf. weist die Bemerkungen HISSINKS (Journ. f. Landw. 60. 237; C. 1912. II. 1305) zurück. Auch nach einer Arbeit von VAN DER LEEDEN und SCHNEIDER (Internationale Mitteilungen f. Bodenkunde 2. 81) erscheint für den von HISSINK vorgeschlagenen Vergleich der Hygroskopizität eines Bodens mit der Menge des salzsäurelöslichen Komplexes in demselben der Auszug mit wss. HCl ungeeignet. (Journ. f. Landw. 60. 397—400. 28/12. [Nov.] 1912. Breslau.) KEMPE.

Alexander, *Phonolith als Kalidüngemittel*. Vf. lehnt die Verwendung der unter dem Namen Phonolith oder Vulkanphonolith in den Handel gebrachten Kalisilicate für Österreich ab. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 15. 1299—1300. Dez. [Nov.] 1912.) KEMPE.

Albert Rusche, *Beeinflussung der Keimfähigkeit verschiedener Kulturpflanzen durch Salzdüngung*. Die meisten Arbeiten über Beeinflussung der Keimung durch

Salze sind mit Salzlösungen ausgeführt. Vf. dagegen untersuchte, welchen Einfluß Düngungen mit Salzen im ungelösten Zustande, wie sie in der landwirtschaftlichen Praxis Verwendung finden, auf Keimung und Entw. verschiedener Kulturpflanzen auszuüben vermögen. 1. Einwirkung der Salze auf die Keimfähigkeit der Samen. Von den Chloriden wirkte KCl auf die Keimfähigkeit der Getreidearten, Erbse, Viehbohnen, Raps und Rüben nicht ungünstig, die Keimenergie dagegen wurde etwas herabgedrückt. Auf die Kleearten, auf Seradella, Luzerne u. Lupine wirkte es ungünstig. NaCl wirkte ungünstiger als KCl, NH_4Cl war überall schädlich. MgCl_2 und CaCl_2 glichen in ihrer Wrkg. dem KCl. Von den Nitraten wirkte KNO_3 bedeutend besser als KCl, außer bei den Kleearten und der Lupine. Ähnlich wirkten NaNO_3 und $\text{Ca(NO}_3)_2$. NH_4NO_3 wirkte schädlich. Von den Sulfaten zeigten die des K, Na, Mg und Ca eine günstige Wrkg. Nur Seradella wurde durch K_2SO_4 geschädigt. NH_4NO_3 wirkte bei den Kleearten, Seradella und Raps ungünstig. Von den Carbonaten beeinflussten K_2CO_3 und Na_2CO_3 die Keimung, besonders die Keimungsenergie am günstigsten. Von den Phosphaten hat das Ca-Salz günstiger gewirkt als sämtliche andere Salze. Die Keimungsenergie wurde von den Phosphaten fast überall beeinträchtigt. Das 40%ig. Kalisalz wirkte fast überall günstiger als KCl, Kainit wieder günstiger als Kalisalz. Thomasmehl, Superphosphat u. Ammoniumsulfat $\frac{1}{2}$ % haben mehr oder weniger günstig gewirkt.

2. Einwirkung der Salze auf die Entwicklung der Wurzeln. Bei den Getreidearten brachten die Nitrate die kürzesten, Sulfate und Phosphate die längsten Wurzeln hervor. Auch bei den anderen Pflanzen produzierten Carbonate, Sulfate u. Phosphate im allgemeinen die längsten Wurzeln. Bei den Getreidearten brachten die stärksten Wurzeln die Ammoniumsalze hervor. Es folgen in der Stärke die durch Na-, Mg-, Ca- u. an letzter Stelle die durch K-Verbb. erzeugten Wurzeln. Nach SS. geordnet haben im allgemeinen die Chloride und Nitrate die stärksten, die Sulfate u. Phosphate die schwächsten Wurzeln erzeugt. Von anderen Pflanzen verhielt sich besonders auffällig die Rübe gegen Na-Verbb., die hier sämtlich besonders günstig auf das Gewicht der Wurzeln wirkten. — 3. Einwirkung der Salze auf die Entwicklung der oberirdischen Substanz. Auf das Getreide wirkten die Ammoniumsalze am günstigsten. Von den SS. wirkten im allgemeinen Kohlensäure und Phosphorsäure am besten, am ungünstigsten die Cl-Verbb. Die Rüben wurden besonders günstig durch Nitrate u. Na-Salze beeinflusst. Auf die Leguminosen wirkten im allgemeinen Ammonium-Verbb. und Chloride ungünstig, häufig auch Nitrate. Auch auf Raps wirkten Chloride und Ammoniumsalze mit Ausnahme des Sulfats schädlich. (Journ. f. Landw. 60. 305—65. 28/12. 1912. Göttingen. Landw. Versuchsfeld d. Univ.)

KEMPE.

8. Graf Rostworowski, *Studien über die Wirkung langjähriger einseitiger Düngung auf Pflanzen und Boden*. I. Die Wirkung einseitiger Düngung auf die *Blattrollkrankheit der Kartoffeln*. Eine Beobachtung von SEELHORSTS, daß Kartoffeln auf Parzellen, die Jahre hindurch reichlich mit Kali gedüngt waren, stärker von der Blattrollkrankheit befallen waren als Kartoffeln auf ungedüngten Parzellen, veranlaßte den Vf. zu einer Aschenuntersuchung. Es zeigte sich, daß sich die Kartoffeln auf den Kaliparzellen durch einen besonders hohen Gehalt an Reinasche (Salzsäureauszug der Rohasche) auszeichneten. — II. Über die Wirkung der einseitigen Düngung auf die Zusammensetzung der Kartoffelasche. Besonders auffallend war der Einfluß der Düngung auf die Zus. der Asche des Kartoffelkrautes. Die Reinasche von Pflanzen der Kaliparzellen enthielt bedeutend mehr K_2O (33%) als die von Pflanzen der ungedüngten Parzellen 5%. Letztere enthielt dagegen mehr CaO (21% und 41%) und MgO (4% u. 16%). Es scheinen

sich also K_2O u. CaO u. MgO in gewissem Maße gegenseitig vertreten zu können. Die Asche der Kartoffelknollen zeigt dagegen größere Unterschiede in den säurebildenden Elementen. So enthielt die Reinasche der Knollen von Kaliparzellen 6% SO_3 gegen 10,5% bei Knollen von ungedüngten Parzellen.

III. Die Wirkung einseitiger langjähriger Düngung auf den Boden und dessen Adsorptionskraft. In den seit Jahren verschieden gedüngten Parzellen ließen sich keine erheblichen Unterschiede in der Adsorptionsstärke des Bodens feststellen. Dagegen ließ sich auf den kalireichen Parzellen ein deutlicher Ersatz des adsorptiv gebundenen Kalkes durch andere Elemente (K) nachweisen. (Journ. f. Landw. 60. 371—92. 28/12. 1912. Göttingen. Landw. Versuchsfeld der Univ.)

KEMPE.

W. Kolski, *Der Nährstoffgehalt des Strohes der Getreidearten Galiziens*. Im Vergleich mit anderen Stroharten sind die galizischen Stroharten im Durchschnitt an Aschebestandteilen und Rohfaser ärmer, an Rohfett bedeutend reicher, während der Gehalt an Rohprotein und stickstofffreien Extraktstoffen im allgemeinen gleich ist, wie folgende Durchschnittswerte der Analyse des Vfs. für galizisches Stroh in Prozenten der Trockensubstanz zeigen:

	Asche	Rohfaser	Rohfett	Rohprotein	N-freie Extraktstoffe
Roggenstroh . . .	3,86	44,01	2,61	3,04	46,49
Weizenstroh . . .	5,15	42,48	2,88	2,98	46,51
Gerstenstroh . . .	5,61	40,24	2,84	4,12	47,19
Haferstroh . . .	5,70	41,72	3,09	3,22	45,18

Die umfangreichere Verwendung des Strohes als Futtermittel in Galizien scheint einmal durch die bessere Qualität des Strohes, dann wahrscheinlich auch durch die Anpassung des Viehes an derartige Verhältnisse ermöglicht zu sein. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 15. 1289—98. Dez. 1912. Dublany. Agrikult.-chem. Versuchstation.)

KEMPE.

Mineralogische und geologische Chemie.

Bruno Doß, *Melnikowit, ein neues Eisenbisulfid und seine Bedeutung für die Genesis der Kieslagerstätten*. Auf dem Gute der Gebrüder MELNIKOW (Kreis Nowo-Uzensk, Gouv. Samara) fand sich beim Bohren in miocänen Tonen schwarzes Schwefeleisen teils in feinsten mkr. Verteilung, teils in kleinen Schmitzen u. Lagen (vgl. Dosz, N. Jahrb. f. Mineral. Beilageband 33. 662). Dasselbe bildet matte, dichte, derbe, opake MM. von bisweilen schaligem Aufbau oder Bruchteile eines Millimeter große, kugelige, ovale, traubige u. nierenförmige Gebilde von feinkrystalliner Textur. Der Bruch ist uneben bis muschelig, u. Mk. schimmernd. Härte 2—3. D. 4,2—4,3. Stark magnetisch. Zus. FeS_2 . Rk. sauer. In verd. Salzsäure beim Erwärmen, in konz. auch bei gewöhnlicher Temp. ll. unter Entw. von H_2S . Nach allen Eigenschaften (siehe das Original) liegt ein krystalloid gewordenes Eisenbisulfidgel vor, welchem der Name *Melnikowit* gegeben wird. Vergesellschaftet ist derselbe mit Ton- u. Kieselsäuregel. An Platten ließ sich nachweisen, daß dieses Schwefeleisen ganz allmählich in Pyrit übergeht, wobei dieser zunächst in mkr. Individuen an vereinzelt Stellen erscheint und an Menge zunehmend schließlich die stabile Phase des labilen Schwefeleisens bildet. Der entstandene Pyrit enthält nur vereinzelte Quarzkörnchen, die sich meist nicht berühren. Das ursprüngliche Mittel muß also plastische Beschaffenheit gehabt haben und kann nur kolloides Eisensulfidhydrat gewesen sein, welches, wie Vf. in der oben zitierten Arbeit nach-

gewiesen hat, in gewissen rezenten Seichtmeer- und Binnenseeabsätzen eine weite Verbreitung besitzt. Die so nachgewiesene Entwicklungsreihe vom Kolloid bis zum Pyrit besitzt fraglos eine große Bedeutung für die viel umstrittene Frage nach der Genesis der schichtigen Kieslagerstätten. Namentlich stehen sich die Meinungen gegenüber, ob letztere syngenetischer oder epigenetischer Natur sind. Vf. denkt sich, daß der Ablagerungsprozeß in Meeresbuchten so erfolgte, wie sich jetzt der „heilsame Meeresschlamm“ mit seinem Gehalte an kolloidem Eisensulfidhydrat an den Küsten Oesels im Rigaschen Meerbusen oder des benachbarten esthländischen Festlandes sedimentiert. Die gleichen Bedingungen können in Binnenseen wie den südrussischen Limanen oder den sibirischen Steppensalzseen gegeben sein. An allen diesen Orten bilden sich die Absätze unter Mitwrg. von Mikroorganismen. In die Buchten oder Seen führten Bäche oder austretendes Grundwasser Eisen als gel. $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ (entstanden durch Zers. eisenhaltiger Mineralien, zum Teil auch infolge der Cellulosevergärung von Pflanzen). Aus dem eisenschüssigen W. wurde entweder zunächst durch Eisenbakterien Eisenoxydhydrat niedergeschlagen, das in Eisensulfidhydrat übergeführt wurde, oder dieses schied sich direkt aus der ursprünglichen Lsg. aus. Den zur B. des Sulfhydrats nötigen H_2S lieferten desulfurierende Bakterien, oder er resultierte aus der Einw. organischer Substanzen auf gel. Sulfate. Aus dem Eisensulfidhydrat ging unter W.-Abspaltung u. Addierung von freiem S — geliefert durch absterbende und der fauligen Zers. entzogene Schwefelbakterien — Melnikowit hervor, der allmählich in die stabile Zustandsform, den Pyrit, übergeführt wurde. Aus den gleichzeitig abgelagerten tonig-schlammigen Sedimenten gingen Schiefertone, Tonschiefer oder bei hochgradiger Metamorphose krystallinische Schiefer hervor, u. nach dem gegenseitigen Mengenverhältnis des Tones und des Eisensulfidhydrats resultierten schließlich schichtige Lager von Pyrit oder pyrithaltige Tone, Tonschiefer und krystallinische Schiefer.

Für den geschilderten Bildungsgang werden als Beweise die Pyritkugeln in Erzlagern (Rammelsberg, Meggen) herbeigezogen, in denen nur Paramorphosen von Pyrit nach Melnikowit gesehen werden können. Ferner erklärt sich damit das Nichtvorkommen mächtigerer Kieslager in Carbonatgesteinen, indem sich intensive Schwefeleisenhydratbildung und intensiver Absatz von Kalkcarbonat ausschließen. Andererseits wird die Vergesellschaftung von Kiesen mit Sulfaten (Baryt) verständlich. Einen weiteren Beweis für die Richtigkeit seiner Ansicht sieht Vf. darin, daß es ihm gelang, fossile Eisenbakterien (*Gallionella ferruginea*) in dem Melnikowit nachzuweisen, u. da Bakterien bis in devonische Schichten (*Micrococcus devonicus* in *Cordiaoxylon* aus den oberdevonischen Cypridinenschiefern von Saalfeld) zurück verfolgt sind, liegt kein Grund zu der Annahme vor, daß desulfurierende und Schwefelbakterien in den Zeiten gefehlt haben sollten, in denen die ersten Kieslager entstanden sind. Im Gegenteil ist anzunehmen, daß in den entlegenen Zeiten, in denen intensivere Eruptionen und Exhalationen reichlicheren S an die Erdoberfläche brachten als jetzt, auch den Mikroorganismen reichlicher Gelegenheit gegeben war, regulierend in den Kreislauf des S einzugreifen als in der Jetztzeit, u. in den älteren Erdschichten mehr Kieslagerstätten zu bilden als gegenwärtig. Das grundsätzlich Neue seiner Auffassung sieht Vf. darin, daß er die Kieslager zurückführt auf die Ausscheidung eines Eisensulfidkolloids aus einem Hydrosol bei gewöhnlicher Temp. und auf den allmählichen Übergang dieses Kolloids unter W.-Verlust und S-Addition in eine labile (Melnikowit) u. weiterhin eine stabile Phase (Pyrit). Eine Besprechung der pyritischen Sandsteine und Konglomerate des Witwatersrandes und der Kupfererzlager (Kupferschiefer, Lager von Na-Ukat in Turkestan) führt schließlich dahin, daß man allgemein der in Mode stehenden Epigenese bei vielen schichtigen Lagerstätten sehr skeptisch gegenüberstehen müsse. (Ztschr. f. prakt. Geologie 20. 453—82. Nov.-Dez. 1912. Riga.)

Ferruccio Zambonini, *Beiträge zur Kenntnis der natürlichen Sulfosalze*.
 1. *Die Plagionitgruppe*. Als neuen Fundort von Plagionit weist Vf. auf Oruro in Bolivien, und zwar speziell auf die Grube Veta purissima hin. Dort wird der dunkel bleigraue, lebhaft metallglänzende, tafelige Plagionit von kristallinem und dichtem Pyrit, sowie von gleichfalls bleigrauem, kleine Bündel von Nadeln oder faserige Aggregate bildendem Meneghinit (Jamesonit?) begleitet, in welchem letzteren sich der Plagionit umwandelt. Dieser bildet selten isolierte Krystalle, selbst die scheinbar einheitlichen Tafeln erweisen sich vielmehr als aus zahlreichen lamellaren Individuen aufgebaut. Die genaue kristallographische Unters. ergab das Vorhandensein zahlreicher neuer Formen, die im einzelnen beschrieben werden. Auf Grund der von ihm gewählten Orientierung gelangt Vf. zu $1,1305 : 1 : 0,8422$ und $\beta = 107^\circ 15'$. Der Vergleich dieser Konstanten mit denen nach der Orientierung von GOLDSCHMIDT und FEDOROW ist im Original nachzulesen. Der Plagionit von Oruro hat $D.^{18}$ 5,54 und besteht aus 40,28 Pb, 0,18 Ag₂, 38,30 Sb und 21,43 S, woraus sich die Formel $6,16\text{PbS} \cdot 5\text{Sb}_2\text{S}_3$ oder $5\text{PbS} \cdot 4\text{Sb}_2\text{S}_3$ und $\text{PbS} : \text{Sb}_2\text{S}_3 = 1,25 : 1$ ergibt.

SPENCER hat (Min. Magaz. 14. 308; C. 1909. I. 1348) die Vermutung ausgesprochen, daß Plagionit, Heteromorphit und Semseyit eine morphotropische Reihe bildeten, in der von Stufe zu Stufe der Gehalt an PbS um 2 Moleküle zunehme. Eine Zusammenstellung der besten Analysen läßt diese Annahme als unhaltbar erkennen, man gewinnt vielmehr den Eindruck, daß eine als Plagionitgruppe zu bezeichnende Reihe von Mischkrystallen vorliegt, innerhalb deren die Zus. vom PbS-ärmsten Plagionit bis zum PbS-reichsten Semseyit von $1,23\text{PbS} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$ bis zu $2,56\text{PbS} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$ sich ändert. Die zurzeit in dieser Reihe vorhandenen Lücken (namentlich zwischen dem Plagionit und dem Heteromorphit) mögen wohl durch weitere Analysen ausgefüllt werden. Ausführliche Erörterungen über die Endglieder der Reihe, die kristallographischen Konstanten, die D.D., die Molekularvolumina führen Vf. zu der Auffassung, in der Plagionitgruppe feste Lagg. der beiden Endglieder $5\text{PbS} \cdot 4\text{Sb}_2\text{S}_3$ und $5\text{PbS} \cdot 2\text{Sb}_2\text{S}_3$ zu sehen. (Riv. di Min. e Crist. Italiana 41. 1—38. 1912. Palermo; Sep. v. Vf.) ETZOLD.

Richard Jaffé, *Die Uranpecherzlagerstätten des Edelleutstollens bei St. Joachimsthal*. Nach einem vollständigen Literaturverzeichnis über St. Joachimsthal und einem Abriß der Geschichte des dortigen Bergbaues werden die allgemeinen geologischen Verhältnisse und die Erzgänge eingehend beschrieben. In den Schiefen unbestimmten Alters setzten zunächst Glimmerminettegänge, dann solche von Granit auf, später entwickelten sich die Erzgänge (dem Alter nach mit Kobalt-, Wismut-, Uran- und Silbererzen), und schließlich brachen im Tertiär tephritische Ganggesteine empor. Was die Uranpecherzgänge anlangt, so begannen sich die aufgerissenen Spalten auf hydatogen-pneumatolytischen Wege zunächst mit Quarz, Flußspat und Eisenglanz zu füllen. Soweit noch Spalten klafften, bedeckten sich deren Wände dann mit Uranerzen, deren B. wohl auch mit der Intrusion der westergebirgischen Granite in Zusammenhang steht. Mit dem Uranerz steht dolomitischer Spat in gleichem Alter, der die Eisenerze verdrängte, wo sie nicht durch Flußspat oder Quarz geschützt waren. (Ztschr. f. prakt. Geologie 20. 425—52. November-Dezember 1912. Frankfurt a. M.) ETZOLD.

Paul R. Fanning und **F. T. Eddingfield**, *Die schwarzen Sande des Paracale*. Die schwarzen Sande auf den Philippinen enthalten freies und gebundenes Gold, Magnetit, Pyrit, Kupfer und Platin. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit den verschiedenen Möglichkeiten, das Gold in den Seifen des Paracaleflusses zu gewinnen, und erörtert die wirtschaftlichste Gewinnungsweise. (The Philippine

Journ. of Science 7. A. 213—52. August 1912. Division of Mines, Bureau of Science, Manila.) ETZOLD.

M. Rakusin, *Optische Untersuchung einer Uralschen Naphtha*. Die Rohnaphtha aus der Gegend Doss-Ssora im Ural zeigte folgende Konstanten: Dunkelbraune Färbung und ausgesprochener Dichroismus; D_{15}^{15} 0,8754; $K. > 3\frac{3}{4}\%$ $< 4\%$; alle Fraktionen sind optisch inaktiv (infolge einer Racemisierung oder Zersetzung?). (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 44. 1737—38.) FRÖHLICH.

F. Raefler, *Das Bitumen in der Zeitzer Braunkohle*. Vf. stellt zunächst fest, daß die Anreicherung an bituminösen Substanzen bis zur Herausbildung von Schwelkohle, pyropissitische Kohle und Pyropissit namentlich in den westlichen und südlichen Randpartien des Zeitzer Revieres, also in der Gegend von Zeitz, Teuchern, Hohenmölsen und Webau stattgefunden hat. Sodann spricht er sich für autochthone Entstehung der genannten Kohlenarten aus, leitet also die pyropissitische Beschaffenheit von der Zus. und Art der Vegetation, bezw. der chemischen Beschaffenheit der Torfbildungsgewächse her. (Ztschr. f. prakt. Geologie 20. 483 bis 487. November-Dezember 1912.) ETZOLD.

Heinrich Löwy und Gotthelf Leimbach, *Eine elektrodynamische Methode zur Erforschung des Erdinneren*. (Zweite Mitteilung.) *Nachweis eines Grundwasserspiegels*. (Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 60. 627—29. 2/11. 640—43. 9/11. 1912. — C. 1912. I. 2068.) MEYER.

Frank H. Bigelow, *Die Thermodynamik der nichtadiabatischen Erdatmosphäre*. Trockene Luft verhält sich von dem Niveau von 2000 m ab bis zur isothermen Schicht wie ein vollkommen schwarzer Strahler mit dem STEFANSchen Exponenten 4,00. In der Oberflächenschicht ist der Exponent größer als 4,00 (infolge der Wasserdampfkondensation); in der isothermen Schicht ist er sehr unregelmäßig, da die Änderung der Temp. für 1000 m nur sehr gering ist. Die isotherme Schicht von relativ hoher Temp. wird vom Vf. auf eine Anhäufung der Strahlung zurückgeführt, die durch die komplexen thermodynamischen Beziehungen zwischen Druck, Dichte u. Gravitation bedingt ist; letztere bewirken eine beträchtliche Veränderung der spezifischen Wärme, eine geringe Temperaturänderung u. einen beschleunigten Verlust an strahlender Wärme. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 34. 515—32. Dez. 1912.) BUGGE.

Frank W. Very, *Über atmosphärische Strahlung*. Im wesentlichen kritische Betrachtungen zu den Ausführungen von BIGELOW (vgl. vorsteh. Ref.). (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 34. 533—38. Dez. [Mai] 1912. Westwood, Mass. Astrophys. Observ.) BUGGE.

J. A. McClelland und J. J. Nolan, *Über die elektrische Ladung des Regens*. (Vgl. Le Radium 9. 277; C. 1912. II. 1693.) Beobachtungen von Okt. 1911 bis Mai 1912 ergaben, daß 82,6% der Regenfälle positiv u. der Rest negativ geladen waren. Die durch diesen Regen transportierte Elektrizität war zu 76,9% positiv. Ein während des Winters aufgetretener Regen mit relativ dicken Tropfen zeichnete sich durch eine hohe Ladung (1—2 E.S.E. pro ccm) aus; dieser Regen ist positiv. Ein weniger stark geladener Regen, der während des ganzen Jahres beobachtet wurde und aus kleineren Tropfen bestand, hatte eine positive mittlere Ladung von 0,1—0,2 E.S.E. pro ccm. Die Ladung von Regen mit sehr kleinen Tropfen war sehr klein und stets negativ. Schnee wurde mit positiver u. negativer Ladung be-

obachtet; kleine Flocken waren meist negativ, große positiv. *Hagel* zeigte sich positiv geladen. (Le Radium 9. 421—26. Dez. [12/12.] 1912. Dublin. Univ. Coll.)
BUGGE.

Analytische Chemie.

Ach. Grégoire, J. Hendrick, E. Carpiaux und E. Germain, Bestimmung des Kohlenstoffes und der Kohlensäure. Das von den Vff. ausgearbeitete Verf. zur Best. des Kohlenstoffs u. der CO_2 speziell für agrikulturchemische Zwecke besteht darin, die betreffende Substanz in einem O-Strom zu verbrennen, die gebildete CO_2 ohne weitere Reinigung in Barytwasser aufzufangen, das BaCO_3 über Asbest abzufiltrieren und die im BaCO_3 enthaltene CO_2 gasometrisch zu bestimmen. Wegen der Einzelheiten der Arbeitsweise und der benutzten Apparatur muß auf das Original verwiesen werden. (Ann. Chim. analyt. Appl. 18. 1—8. 15/1.) DÜSTERBEHN.

Gaillot, Schnellmethode zur Bestimmung des Ammoniakstickstoffs durch Formol. — **Schnellmethode zur Bestimmung des Formaldehyds.** Die Methode zur Best. des Ammoniak-N beruht auf der Umsetzung der Ammoniumsalze mit Formaldehyd zu Hexamethylenetetramin, worauf die freigewordene S. des Ammoniumsalzes in Ggw. von Phenolphthalein durch Alkali titriert werden kann. Die Ammoniumsalz- und Formollsg. sind vorher in Ggw. des gleichen Indicators genau zu neutralisieren. — Die gleichfalls vom Vf. angegebene Methode zur raschen Best. des *Formaldehyds* ist eine Umkehrung der vorhergehenden. (Ann. Chim. analyt. appl. 18. 15—18. 15/1.) DÜSTERBEHN.

Th. Schloesing fils, Über den Nachweis und die Bestimmung des freien weißen Phosphors in Phosphoresquisulfid. Werden 20 g reines Phosphoresquisulfid bei etwa 20° mit 125 ccm PAe. vom Kp. $< 45^\circ$ geschüttelt und von der Lsg. 100 ccm dekantiert und abgedampft, so bleiben als Abdampfrückstand (auf 125 ccm umgerechnet) 284 mg. Waren zu 20 g P_4S_6 zuerst 200 mg (= 1%) weißer Phosphor gefügt, so betrug der Abdampfrückstand $433 = 284 + 149$ mg. Die Analyse desjenigen Rückstandes, welcher aus reinem Sesquisulfid bestand, lieferte $164 \text{ P} + 131 \text{ S} = 295$ (statt berechnet 284) mg; Verhältnis P : S = 55,6 : 44,4. Die Analyse des P-haltigen Rückstandes ergab dagegen ein Verhältnis $300 \text{ P} : 143 \text{ S} = 443$ (statt berechnet 433) mg. Die Differenz $300 - 164$ mg entspricht etwa dem frei gebliebenen P. In Wirklichkeit betrug das Gewicht des frei gebliebenen P etwa 120 mg, was, auf 20 g Sesquisulfid bezogen, 0,6% (statt des theoretischen 1%) ausmacht. Diese Menge freien P von nur 0,6% hat also das Gewicht des Abdampfrückstandes um 52% erhöht. Auf diesen Beobachtungen gründet der Vf. sein Verf., wobei er noch bemerkt, daß die Löslichkeit der phosphorigen S. und Phosphorsäure, welche sich im Sesquisulfid des Handels stets vorfinden, in PAe. zu vernachlässigen ist. Die *Löslichkeit des weißen Phosphors im benutzten Petroläther* betrug 8 g im Liter.

Schüttelt man Sesquisulfid, welches auch nur sehr wenig weißen Phosphor enthält, so zeigt sich in der Dunkelheit bei gewöhnlicher Temp. ein mehr oder weniger markantes Leuchten. Die Empfindlichkeit dieser Prüfung läßt sich steigern, wenn man den oben beschriebenen Abdampfrückstand der Lsg. in PAe. anwendet und ihn mit Sand mischt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 1461—64. [23/12.* 1912]; 1634. [30/12.* 1912].) BLOCH.

E. Schürmann und W. Böttcher, Die Arsenbestimmung in Kiesen. Die Vff. haben wie HATTENSAUR (Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 59. 175; C. 1911. I. 1378) durch Aufschluß der Erze mit Salpetersäure nach NAHNSEN die besten

Werte erhalten, doch ist bei genauer Einhaltung der NAHNSENSchen Vorschrift die Möglichkeit einer Arsenverflüchtigung gegeben. Diesen Übelstand suchen die Vf. auf die Weise zu umgehen, daß sie das Arsen in den Kiesen in eine für die Dest. geeignete Lsg. überführen. Sie schließen das Erz durch Oxydation mit einem Gemisch von Schwefelsäure und Chromsäure auf. Zur Reduktion der entstandenen Arsensäure benutzen sie SO_2 , die Dest. erfolgt dann in einem Strom von HCl und SO_2 nach ROHMER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 33; C. 1901. I. 475). Aus dem mit W. verd. Destillat wird die schweflige S. sodann durch Erhitzen am Rückflußkühler unter gleichzeitigem Durchleiten eines CO_2 -Stromes entfernt. Nach Ausfällen des Arsens mit H_2S erfolgt die Überführung des Schwefelarsens mittels HNO_3 in Arsensäure; letztere wird gelöst, die entstandene Schwefelsäure mit NH_3 abgestumpft und die Arsensäure nach Hinzufügen von Ammoniumnitrat u. Ammoniumacetat mit einer angemessenen Menge Silbernitratlg. in kleinen Anteilen unter Umrühren in der Kälte gefällt. — Diese Überführung des Schwefelarsens in Silberarsenat beruht auf der Unempfindlichkeit des Silberarsenats gegenüber Essigsäure, sowie gegenüber Ammoniumacetat. Statt der schwefligen Säure läßt sich auch Kupferchlorür zur Reduktion der Arsenlg. verwenden.

Das Silberarsenat läßt sich auch nach VOLHARD titrieren. Man löst den ausgewaschenen Nd. von Silberarsenat in verd. HNO_3 , fügt etwas Ferrisulfat zu und bestimmt das gelöste Silber mit einer $\frac{1}{10}$ -n. Rhodanammoniumlg. (Chem.-Ztg. 37. 49—51. 11/1. Materialprüfungsamt Berlin-Lichterfelde.) BLOCH.

E. Tassilly, *Bestimmung des Eisens im Wasser*. Vf. ermittelte, unter welchen Bedingungen die beim Zusammenbringen von FeCl_3 u. KCNS auftretende Färbung die vorhandene Fe-Menge colorimetrisch richtig wiedergibt, wobei das Spektrophotometer von CH. FÉRY benutzt wurde. Die Resultate waren folgende. — 1. Für eine bestimmte Menge Fe bleiben von einem dem System $\text{FeCl}_3 + 11(\text{KCNS})_3$ entsprechenden KCNS -Gehalt an Färbung und Absorption konstant. — 2. Das Maximum an Absorption findet man im Blauviolett; es entspricht nicht dem Maximum an Empfindlichkeit, welches sich im Grün befindet. — 3. In Ggw. eines großen Überschusses an KCNS (mindestens 33 KCNS auf 1 FeCl_3) sind die im Spektrophotometer gemessenen Absorptionen proportional den in den gefärbten Lsgg. enthaltenen Fe-Mengen. — Die SS. sind ohne Einfluß auf die Best., ebenso die im W. enthaltenen geringen Mengen von Nitrat und Chlorid. Sulfate stören dagegen die Rk. beträchtlich, doch wird dieser störende Einfluß sehr abgeschwächt, wenn man in salzsaure Lsg. arbeitet.

Man verfährt wie folgt. In einen 250 ccm-Kolben bringt man 100 ccm des betreffenden W. und 20 ccm HCl , erhitzt das Gemisch zum Sieden, setzt 0,5—1 g KClO_3 hinzu, kocht, bis die Chlorentw. aufgehört hat, läßt erkalten, setzt 20 ccm einer 1,7%ig. KCNS -Lsg. zu, füllt auf 100 ccm auf u. prüft im Spektrophotometer. Ein eventueller Bodensatz des W. ist mit HCl aus der Flasche herauszuspülen, die salzsaure Lsg. mit dem W. zu mischen und das Gemisch auf das ursprüngliche Volumen einzudampfen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 34—37. 5/1.)

DÜSTERBEHN.

Siegfried Hilpert und Theodor Dieckmann, *Über die Trennung von Arsen und Wolfram*. Erhitzt man Lsgg. von Kaliumarseniat (0,0646 g As in 20 ccm) und Natriumwolframat (0,1313 g WO_3 in 20 ccm), verdampft dann unter Zusatz von 15 g Cuprochlorid und 150 ccm HCl (1,16) und wiederholt das Eindampfen mit HCl , so geht beim zweiten Male kein As mehr über; im Destillat kann man das As durch Titration bestimmen. Als Fehlergrenze ergibt sich 0,5—1,5 mg. Die Menge des zurückbleibenden As wächst mit der Menge der vorhandenen Wolframsäure; doch stellt der Rückstand kein chemisches Individuum dar. In der An-

nahme, daß die Arsensäure, bezw. die Komplexsäure an der Oberfläche der ab-
geschiedenen Wolframsäure adsorbiert wird, zerstörte man die Oberfläche durch
Behandlung mit starkem Alkali; in der Tat gelang es, auf diese Weise das As so
weit überzutreiben, daß die Methode analytisch brauchbar wird. Auf 0,0646 g As
darf aber nicht mehr als 0,2626 g WO_3 vorhanden sein. Praktisch verfährt man
so, daß man nach der zweiten Dest. stark eindampft, mit festem KOH versetzt,
erhitzt, nach dem Abkühlen HCl zugibt und wieder destilliert. Von allen Reduk-
tionsmitteln bewährte sich das Cuprochlorid hier am besten. — Für die As-Best.
wurde das Destillat erst mit festem Ammoniumcarbonat, dann mit Dicarbonat neu-
tralisiert. Die Titration geschieht mit $\frac{1}{10}$ -n. und $\frac{1}{20}$ -n. Jodlsg. Für genaue Ana-
lysen kann man das As als Sulfid fällen u. als Mg-Pyroarseniat bestimmen. (Ber.
Dtsch. Chem. Ges. 46. 152—55. 18/1. [6/1.] Berlin. Anorg. u. eisenhüttenmänn. Lab.
d. Techn. Hochsch.) JOST.

L. Gowling-Scopes, *Die Bestimmung der Citronensäure in Gegenwart gewisser
anderer Säuren*. Es sollte zunächst BEAUS Abänderung (Ann. Chim. et Phys.
1899. 18) des Verfahrens von DENIGES geprüft werden. Es ergab sich, daß diese
Abänderung unzuverlässig ist. Dagegen wurde ein neues Verfahren ausgearbeitet,
dessen Abweichungen vom wahren Werte nur zwischen +0,0003 und —0,0004
liegen, und das auch bei Ggw. von Weinsäure, Bernsteinsäuren u. anderen organ.
SS. (Salicylsäure u. Gerbsäure beeinträchtigen das Ergebnis) gute Werte gibt, nur
bei Apfelsäure u. Milchsäure liegen die Werte zu hoch. Das Verf. beruht darauf,
daß bei mehrstündigem Kochen von Hg-Nitrat, Mn-Nitrat u. HNO_3 mit Citronen-
säure ein weißer Nd. entsteht, der genau 6-mal schwerer ist als das Gewicht der
angewandten Citronensäure. Der Nd. enthält 72,5—74,0% Hg u. etwa 4% HNO_3 ;
seine Zus. ist noch nicht bekannt. Das Reagens wird hergestellt, indem 51 g Hg-
Nitrat und 51 g Mn-Nitrat mit etwa 68 cem starker HNO_3 bedeckt, 100 cem W.
zugefügt werden und nach dem Lösen der Salze auf 250 cem aufgefüllt u. filtriert
wird. 10 cem dieser Lsg. werden zu jeder Best. verwendet. Dazu wird so viel
der Substanz, als 0,001—0,04 g Citronensäure entspricht, genau mit $\frac{1}{10}$ -n. Alkali
(Phenolphthalein) neutralisiert, 10 cem des Reagenses hinzugefügt, auf 200 cem verd.
und 3 Stdn. am Rückflußkühler erhitzt. Der Nd. wird in einem Goochtiiegel ge-
sammelt, mit kaltem W. gewaschen, 5 Stdn. im Trockenschrank getrocknet und
gewogen. Der Faktor zum Umrechnen des Nd. auf Citronensäure beträgt im Mittel
0,1667. (The Analyst 38. 12—19. Jan. 1913. [4/12* 1912]) RÜHLE.

F. Strohmer und O. Fallada, *Inversion von Rohrzuckerlösungen mittels Chlor-
ammonium*. (Vortrag des ersteren auf dem 8. intern. Kongreß für angew. Chemie
in New-York am 9/9. 1912.) Vff. hofften, die Inversion mit NH_4Cl an Stelle der
bisherigen Ausführung der Rohrzuckerbest. in unreinen Zuckerlsgg. mittels des
Inversionsverf. setzen zu können. Dazu angestellte Verss. zeigen aber, daß dies
nicht angeht, da eine vollständige und glatte Inversion ohne gleichzeitige teilweise
Zers. des gebildeten Invertzuckers nicht durchführbar ist. Im übrigen verläuft die
Inversion ganz regelmäßig, wie die in einer Kurve dargestellten Versuchsergebnisse
zeigen; diese Kurve entspricht nach den Berechnungen von CZUBER der Gleichung
 $xy + ax + by + c = 0$, worin bedeuten x die seit Einleitung des Inversions-
vorganges vergangene Zeit in Minuten und y die Grade VENTZKE. a, b u. c sind
aus den Beobachtungen abgeleitete Koeffizienten ($a = 16,55, b = 9,12, c = 105,94$).
(Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. u. Landw. 41. 932—38. Chem.-techn. Vers.-Stat.
d. Zentralvereins f. d. Rübenzuckerind.) RÜHLE.

Vl. Staněk, *Über eine vereinfachte Methode zur Beurteilung der Rübenqualität
mittels des Eintauchrefraktometers*. Das früher angegebene Verf. (Ztschr. f. Zucker-

ind. Böhmen 18. 375; C. 1912. I. 1590), das Ausführung zweier Digestionen erfordert, wird derart vereinfacht, daß eine Digestion genügt. Es wird das doppelte Normalgewicht des Rübenbreies in einem Metalldigestionsgefäß abgewogen, 354 ccm dest. W. zugefügt und $\frac{1}{2}$ Stde. bei 75° digeriert. Nach dem Abkühlen werden 50 ccm der Digestionslsg. in der Hilfsprismaküvette mit dem Refraktometer geprüft oder durch die Durchflußküvette gesaugt; nach dem Ausgleich der Temp. und Aufhellen des Gesichtsfeldes (nach 1—2 Min.) wird am Refraktometer abgelesen, die Temp. bestimmt und in den früher (l. c.) angegebenen Tabellen die Trockensubstanzmenge in 100 ccm Digestionssaft entnommen. Der Flüssigkeitsrest im Digestionsgefäß wird mit 4 g fein pulverisiertem, basischem Bleiacetat (Plumbum subaceticum cryst. MERCK) geklärt, filtriert und im 400 mm-Rohr polarisiert; aus einer ebenfalls früher (l. c.) gegebenen Tabelle werden die zugehörigen Gramme Zucker in 100 ccm Digestionssaft abgelesen. Der nach Entnahme der Probe für die Digestion verbleibende Brei wird ausgepreßt und der Preßsaft wie der Diffusionssaft analysiert. In 4 Zuckerfabriken mit diesem vereinfachten Verf. angestellte Verss. ergaben, daß damit der Reinheitsquotient des zukünftigen Diffusionssaftes mit großer Genauigkeit bestimmt werden kann; noch besser stimmt der so ermittelte Reinheitsquotient mit dem des Preßsaftes überein. Der Quotient des Digestionssaftes steigt bei Temp. bis 70°, hält sich zwischen 70 u. 80° konstant und sinkt bei Temp. über 80°. Es liegt dies daran, daß die koagulierten Eiweißstoffe die pyknometrisch bestimmte D. beeinflussen, und daß bei höheren Temp. gel. Pektinstoffe die Menge der Nichtzucker in der Lsg. vermehren, und somit die Reinheitsquotienten kleiner ausfallen. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 37. 175—82. Januar. Prag. Vers.-Stat. f. Zuckerind.) RÜHLE.

C. Fribourg, Vollständige Analyse einer Melasse von einer Rohrzuckerfabrik. Prüfung verschiedener Verfahren zur Rohrzuckerbestimmung. In Anbetracht der Wichtigkeit der Best. des Rohrzuckers in Melassen hat Vf. die verschiedenen Verf. zur Best. des Rohrzuckers nachgeprüft an einer aus einer Rohrzuckerfabrik stammenden Melasse, die bereits bemerkbare Mengen invertierenden Zuckers enthielt. Die verschiedenen Verf. und die damit erhaltenen Werte für den Rohrzuckergehalt der Melasse sind:

1. Best. mittels Inversion, nach CLERGET, und Klärung
 - a) mit neutralem Pb-Acetat und CaCl₂ (ZAMARON) . . . 41,86%
 - b) mit basischem Pb-Acetat 42,58 „
2. Gewichtsanalytische Best. mit FEHLINGScher Lsg. . . . 41,44 „
3. Best. mit Harnstoffchlorid nach ANDRĚJĀK (CLERGET) . . 41,52 „
4. Best. nach dem SO₂-Verf. (CLERGET) 41,62 „
5. a) Best. nach dem H₂O₂-Verf., direkte Polarisation . . 41,65 „
- b) Best. nach den vereinigten Verff. zu 2. u. 5. . . . 41,32 „
- c) CLERGET 41,57 „
6. Best. nach dem Invertaseverf. (CLERGET) 41,36 „

Es ist ersichtlich, daß die direkte Polarisation nach dem Klären mit Bleiessig zu hoch ausfällt, wie bereits bekannt ist. Die nach den anderen Verff. erhaltenen Werte stimmen annähernd überein; im Mittel geben sie 41,54%. Anschließend wird die Analyse derselben Melasse mittels Gärung, die die vorstehenden, durch Polarisation gefundenen Werte bestätigt, besprochen. Wegen aller Einzelheiten vgl. Original. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Suer. et Dist. 30. 312—27. Dez. 1912.) RÜHLE.

H. Pellet, Bestimmung des Zuckers in der Bagasse und im Zuckerrohre. Bestimmung des Wassers in der Bagasse. Vf. bespricht zunächst die Zuckerbest. in

der Bagasse mit dem bekannten App. von ZAMARON und daran anschließend den App. von NORRIS (International Sugar Journal 1910. 610); dieser App. besitzt einen Deckel, durch den ein beweglicher Stab hindurchgeht, der eine Metallplatte trägt, mittels deren ein Druck auf die Bagasse zur Erleichterung der Diffusion des Zuckers ausgeübt werden kann. Zur Ausführung einer Best. in diesem App. werden 100 g fein zerkleinerte Bagasse mit 500 g W., das 5 ccm einer 5%ig. Lsg. von Na_2CO_3 enthält, in dem App. angesetzt, das Ganze gewogen, dann 1 Stde. auf dem Wasserbade erhitzt, abgekühlt, gewogen, 99 ccm (oder ein anderes Volumen) der Fl. in einem 100 ccm-Kölbchen mit 1 ccm Bleiessig versetzt, gemischt, filtriert und polarisiert. Da der App. nicht dicht schließt, entsteht Verlust an W., und ist eine zweite Wägung erforderlich. Um dem zu entgehen, verwendet Vf. einen dicht schließenden App., die Bagasse steht darin in einem durchlässigen Korbe aus Cu, ähnlich dem beim App. von ZAMARON verwendeten, der die Anwendung einer Schraubenpresse gestattet, deren Druckplatte dem inneren Durchmesser des Korbes angepaßt ist. Mit dem App. wird wie mit dem App. von NORRIS verfahren, mit dem Unterschiede, daß man nach dem Abkühlen die Fl. abgießt, die beim Pressen der Bagasse abfließende Fl. mit ersterer mischt, 200 ccm der Mischung mit 2 ccm Bleiessig klärt und im 400 mm-Rohre polarisiert. Den Vorschlag von NORRIS, zur Beschleunigung der Diffusion sd. W. zu benutzen, empfiehlt Vf.; zurzeit kann die Zerkleinerung der Bagasse noch nicht so weit getrieben werden, daß k. W. verwendet werden könnte. Derselbe App. kann auch zur direkten Zuckerbest. im frischen Zuckerrohre verwendet werden. Zur Wasserbest. in der Bagasse benutzt Vf. aus Metalldrahtgewebe bestehende Körbe, die je eine kleine, mit Deckel versehene Büchse besitzen zur Aufnahme von Schrot zur Herst. gleichen Gewichtes für alle Körbe. In diesen Körben wird ein Teil der zur Zuckerbest. zerkleinerten Bagasse getrocknet. Im allgemeinen genügt 5-stdg. Trocknen; die Temp. kann ohne Nachteil bis 110° steigen. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre et Dist. 30. 305—12. Dezember 1912.) RÜHLE.

H. Pellet, *Bestimmung der Polarisation der Rüben nach den Verfahren der warmen und der kalten wässerigen Digestion nach H. Pellet.* Veranlaßt durch eine Veröffentlichung von CHAPELLE (Kongreß der Association des Chimistes de sucrerie et de distillerie de France et des Colonies, Paris, März 1912), weist Vf. an Hand einiger neuen Analysen nach, daß beide Verf. übereinstimmende Werte geben, und schließt einige allgemeine Bemerkungen über das Verfahren der wss. Digestion an. (Vgl. S. 75.) (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre et Dist. 30. 328—333. Dezember 1912.) RÜHLE.

H. Pellet, *Bestimmung des Rübenmarkes.* Es ist nötig, hierbei bei gewöhnlicher Temp. zu arbeiten, da bei Anwendung h. W. eine größere oder geringere Menge des Markes, die bis auf 1% steigen kann, l. wird. Bei einer Best. muß man von mindestens 50 g der Rübenpülpe ausgehen, die auf ein gewöhnliches Sieb, Lochweite 1 mm, gegeben, und mit etwa 4 l W. ausgelaut werden. Das Trocknen des Rückstandes kann durch mehrmaliges, abwechselndes Auswaschen mit A. und Abpressen beschleunigt werden. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre et Dist. 30. 333—34. Dezember 1912.) RÜHLE.

H. Pellet, *Bestimmung der Polarisation von Rübenzuckerfabriksprodukten mittels doppelter saurer Polarisation. Vergleich zwischen der Verwendung von Harnstoffchlorid und schwefliger Säure.* Es wird gezeigt, daß das Verf. mit Harnstoffchlorid keine allgemeine Anwendung finden kann, da es bei Melassen und bereits sehr unreinen Prodd. versagt. Das Verf. des Vfs. unter Verwendung von SO_2 ist dagegen

auf alle Prodd., welches auch deren Reinheit sei, anwendbar. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 30. 335—37. Dezember 1912.) RÜHLE.

H. Pellet, *Schnelle Bestimmung der schwefligen Säure in Produkten der Rohr- und Rübenzuckerfabrikation*. Sie geschieht im Sulfuroönometer von DUJARDIN und beruht auf einer Titration mittels titrierter Jodlsg. Das Ergebnis, in mg SO₂ auf 1 l Fl., ist unmittelbar abzulesen. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 30. 337—38. Dez. 1912.) RÜHLE.

Josef Curin, *Über die Curinsche Verdünnungsmethode*. Vf. verweist auf seine beiden Veröffentlichungen (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 14. 215 und 15. 339) über das von ihm angegebene Verdünnungsverhältnis, bei dem ein Normalgewicht der Füllmasse zu 100 ccm, allgemein $n \times 26,048$ g zu $n \times 100$ ccm gel. werden, und auf die bereits damals gegebene Tabelle zur Entnahme des Zuckergehaltes der ursprünglichen Substanz aus dem Zuckergehalte der Lsg. Diese Tabelle wird zum Nachweise der Priorität in gekürzter Form nochmals gegeben. Vf. bespricht die Vorteile seines Verf. und knüpft einige Bemerkungen an über das Arbeiten damit und Vergleiche mit anderen Verf. In die „Anleitung zur Ausführung chemischer Analysen in Zuckerfabriken nach einheitlichen Methoden“ (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 36. 651; C. 1912. II. 1067 u. K. URBAN, Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 37. 66; C. 1912. II. 2148) ist das Verf. des Vfs. nicht aufgenommen worden, sondern das deutsche Verdünnungsverhältnis 1:1. Vf. wendet sich gegen diese Entscheidung und befürwortet die nachträgliche Aufnahme seines Verf. in diese Anleitung. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 37. 197—206. Prag. Januar.) RÜHLE.

W. Rullmann, *Vorläufige Mitteilung über Römers Arbeit: „Zur Schardinger-Reaktion der Kuhmilch“*. Erwiderung auf die Einwände, die RÖMER (Biochem. Ztschr. 40. 5; C. 1912. II. 153) gegen die Angaben des Vfs. (Biochem. Ztschr. 32. 446; C. 1911. II. 571) über den Ausfall der SCHARDINGERSCHEN Rk. in roher Milch erhoben hat. Obwohl auch Vf. Unregelmäßigkeiten im zeitlichen Verhalten der Rk. beobachtete, hat er dennoch ein völliges Versagen der Rk. in rohen Milchproben nie beobachtet. (Biochem. Ztschr. 48. 155—56. 8/1. 1913. [8/12. 1912.] Darmstadt.) RIESSER.

Fr. Rolly und Fr. Oppermann, *Das Verhalten des Blutzuckers bei Gesunden und Kranken*. I. Mitteilung. *Zur Technik der Blutzuckerbestimmung*. Vff. geben Beschreibung und Prüfung des von ihnen angewandten Verf. zur *Best. des Zuckers in kleinen Blutmengen*. Es handelt sich im wesentlichen um einige Modifikationen der von MÖCKEL u. FRANK (Ztschr. f. physiol. Ch. 65. 219; 69. 85; C. 1910. I. 1851; II. 1837) geschilderten Methode, die ihrerseits auf der von MICHAELIS und RONA angegebenen Enteiweißung mittels Liquor ferr. oxydat. dialysat. und der Best. des Zuckers im eiweißfreien Filtrat nach BERTRAND beruht. (Biochem. Ztschr. 48. 50—63. 8/1. 1913. [28/11. 1912.] Leipzig. Med. Klinik.) RIESSER.

Otto Richter, *Über Wechselbeziehungen zwischen Verseifungszahl, Jodzahl und Refraktometerzahl der Fette und Öle*. Es werden die Beziehungen besprochen, die zwischen diesen 3 Werten bestehen und die Möglichkeit bieten, aus zweien die dritte zu berechnen. Bereits früher (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 24. 312; C. 1912. II. 1401) hat Vf. die Ursachen erörtert, die das Lichtbrechungsvermögen der Fette und Öle beeinflussen; es gelang indes, aus durch Alter und Erhitzen im Lichtbrechungsvermögen veränderten Fetten durch Neutralisieren und Auswaschen der Fettsäuren und Ausziehen des Neutralfettes mit PAe. unter Be-

rücksichtigung der durch die Jodzahl erkennbaren Änderungen stets ein Fett von gleichem Brechungsindex wie das angewendete Neutralfett zu erhalten. Wenn aber solche Veränderungen der Refraktion aufgehoben, bezgl. erkannt werden können, so wird der Brechungsindex zu einem um so wertvolleren Merkmal, als das Lichtbrechungsvermögen schnell bestimmt werden kann und charakteristischer ist als manche anderen Kriterien. Weiter geht Vf. näher auf die Gesetzmäßigkeiten ein, die sich in der Zunahme des Lichtbrechungsvermögens mit Zunahme des Mol.-Gew. der Fette (stets der Neutralfette) und ebenso des Jodadditionsvermögens gezeigt haben, und entwickelt die Formeln zu den eingangs erwähnten Berechnungen. Hierüber vgl. Original. Bei der zurzeit üblichen Best. der Refraktometerzahlen der Fette und Öle nach der amtlichen Anweisung zur chemischen Unters. von Fetten und Käsen wird nur das Filtrieren, also mechanische Reinigung, als Vorbereitung eines Fettes zur Refraktion gefordert. Chemische Veränderungen finden also keine Berücksichtigung, u. es erklären sich hieraus die verhältnismäßig weit auseinander liegenden Grenzzahlen für die Refraktionen der einzelnen Fette. Es ist sicher anzunehmen, daß in zahlreichen Fällen eine normale Refraktion für das Neutralfett gefunden wird, wo das nur filtrierte Fett von der Normalen abweicht. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 42. 7—12. 1/1. Leipzig.) RÜHLE.

James M. Doran, *Eine einfache Probe zur Bestimmung von Butterfett in Butter*. Etwa 10 ccm des bis zur Gleichmäßigkeit durchgearbeiteten Untersuchungsobjektes werden in ein 15 ccm fassendes graduiertes Sedimentiergefaß gegeben u. einige Sek. lang in einer einfachen Handzentrifuge, wie sie bei der Milch- und Harnanalyse benutzt wird, zentrifugiert; ist die Probe genügend flüssig — andernfalls ist sie durch Eintauchen in W. von 40—45° flüssiger zu machen —, so läßt sich ihr Vol. genau ablesen. Nun fügt man etwa 5 ccm Gasolin hinzu, wendet das mit dem Daumen verschlossene Gefäß zwei- oder dreimal vorsichtig um und zentrifugiert, nachdem man die Fettlsg. vollständig hat zurückfließen lassen, 15 oder 20 Sek. lang. Man liest dann das Vol. des nicht von Gasolin Gelösten ab u. erfährt aus der Differenz der ersten und zweiten Ablesung den Fettgehalt des Butterfettes. Macht man die Bestst. stets bei möglichst gleichmäßiger Temp., so ergibt sich nach Angabe des Vfs. ein Höchstunterschied von 0,2% bei derselben Probe, bezw. von 0,5% bei Vergleich mit den Ergebnissen des offiziellen Verf. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 841—42. November. [15/8.] 1912. Washington. Bureau of Internal Revenue.) HELLE.

G. D. Elsdon und **Herbert Hawley**, *Der Nachweis einer Verfälschung von Leinöl*. Anknüpfend an die Arbeit von LIVERSEGE und ELSDON (Journ. Soc. Chem. Ind. 31. 207; C. 1912. I. 1592) haben Vf. den Zusammenhang zwischen der Jodzahl u. dem O-Aufnahmevermögen des Leinöls weiter verfolgt. Sie empfehlen, eine Lsg. von Leinöl in Ä. bekannten Gehalts auf Streifen entfetteten Filtrierpapiers, wie sie zur Milchlsgbestimmung nach ADAMS benutzt werden, zu verdunsten und nach dem Stehen über Nacht im Wassertrockenschranke längere Zeit zu erhitzen; dann werden die Streifen im SOXHLETSchen App. wie üblich mit Ä. ausgezogen und der in Ä. unl. Rückstand berechnet. Das Verhältnis zwischen diesem Rückstande und der Jodzahl ist für reines Leinöl charakteristischer als das früher (l. c.) angegebene Verhältnis der Jodzahl zur Gewichtszunahme; letzteres war nicht geeignet, geringe Verfälschungen nachzuweisen, während ersteres dies bei Gemischen von Leinöl mit 20% anderer Öle (wie Baumwollsamöln, Colzaöl usw.), zumal unter Zuhilfenahme graphischer Darst. der Ergebnisse, ermöglicht. (The Analyst 38. 3—7. Jan. 1913. [4/12.* 1912.] Birmingham. City Analysts Laboratory.) RÜHLE.

Ernst Kraft, *Die Harnanalyse. — Das Analysenformular.* Vorschläge zur Vereinheitlichung der Harnanalyse und ausführlichen Auslegung der erhaltenen Analysenwerte. Betreffs Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Apoth.-Ztg. 28. 48—50. 18/1. Bad Kissingen. Chem. bakteriol. Lab.) GRIMME.

R. Lauffmann, Beitrag zur Unterscheidung und Prüfung von Gerbstoffauszügen.

Das Verf. beruht darauf, daß ein Gemisch von NH_4 -Molybdat- und NH_4Cl -Lsg. ein Fällungsmittel für Gerbstoffe ist u. gegenüber einer Anzahl von Gerbstoffauszügen ganz bestimmte Fällungsunterschiede zeigt, die auch bei behandelten, z. B. sulfitierten Auszügen bestehen bleiben. Man löst eine etwa 4 g gerbender Substanz entsprechende Menge des Auszuges in 250 ccm W., filtriert durch ein hartes Faltenfilter, versetzt 10 ccm des Filtrats mit 10 ccm des Reagenses (Gemisch gleicher Raumteile einer 10%ig. Lsg. von NH_4 -Molybdat und einer 15%ig. Lsg. von NH_4Cl) und läßt unter öfterem Rühren 2 Stdn. stehen. Dann filtriert man durch ein glattes Filter (trocken) in ein trocknes Becherglas und verdampft 10 ccm des Filtrats in einer Ni- oder Glasschale zur Trockne. Die im Gläschen und an der Pipette haften gebliebenen Filtratteile spült man in eine etwa 300 ccm fassende Schale, löst den Nd. unter Auswaschen des Filters mit h. W., gibt die Lsg. zum Schaleninhalte, engt ein, spült in eine Ni- oder Glasschale über und dampft ein. Die beiden Schaleninhalte werden im Wassertrockenschranke bis zum gleichbleibenden Gewichte getrocknet (8—10 Stdn.). Der Gewichtsunterschied beider entspricht der Gewichtsmenge des ausgeschiedenen Nd. Ferner bestimmt man in 10 ccm des filtrierten Gerbstoffauszuges das Gesamtlösliche u. ferner in dem 4-fach verd. Auszuge (125 auf 500) nach dem Filterverf. die Nichtgerbstoffe. Dann wird berechnet, wieviel mg Nd. auf 100 mg gerbende Stoffe kommen; diese Zahl wird als *Molybdanzahl* bezeichnet. Sie wurde gefunden bei:

3 Quebrachoauszügen, unbehandelt	zu	28,7— 37,3
10 Quebrachoauszügen, behandelt	„	5,9— 36,9
3 Mangroveauszügen, unbehandelt	„	124,2—144,5
4 Mangroveauszügen, behandelt	„	111,3—130,9
1 Mimosenauszug, unbehandelt	„	128,1
4 Kastanienauszügen, unbehandelt	„	195,3—224,3
2 Eichenholzauszügen, unbehandelt	„	197,7, 205,8
2 Myrobalanenauszügen	„	108,0, 122,2
1 Sumachauszug	„	132,8.

Diese Unterschiede behalten auch in Gemischen verschiedener Gerbstoffauszüge ihre Werte bei, so daß das Verf. bei der Prüfung von Gerbstoffauszügen auf Reinheit, namentlich bei der Prüfung von Quebrachoauszügen aller Art auf Mangrovezusatz brauchbar sein dürfte. („Die Lederindustrie“, Deutsche Gerberzeitung F. A. GÜNTHER, 55; Collegium 1913. 10—14. 4/1. Freiberg i. S. Deutsche Vers.-Anst. f. Lederind.) RÜHLE.

A. Wencélius, Über Kohlenanalysen und Heizwertbestimmungen. Zusammenfassende Besprechung der Art der Unters. der Heizstoffe. Vergleich zwischen calorimetrisch bestimmten (MAHLERSche Bombe) und nach der DULONGSchen und der GOUTALSchen (Stahl u. Eisen 27. 272) Formel berechneten Heizwerten. (Stahl u. Eisen 33. 18—22. 2/1. Nancy. Lab. d'Analyses industrielles de la Faculté des Sciences der Stadt.) RÜHLE.

Technische Chemie.

G. Stein, *Zur Reinigungsfrage der Färbereiabwässer*. Kurzer Bericht über Erfahrungen des Vfs. Bei der Fällung der Farbstoffe aus den Abwässern durch Kalk wurden nur dann völlig klare Abwässer erzielt, wenn sie in schwach alkal. Lsg. erfolgte; in neutraler Lsg. setzte sich der Farbstoffschlamm nur sehr schwer ab. Ein Gehalt der Abwässer an Fettsäuren trug wesentlich zur rascheren Fällung und Entfärbung bei. — Der Farbstoffschlamm enthielt 15 Tle. Unverbrennliches, 5 Tle. organische Substanz (Stärke, Kuhmist, Fettsäuren etc.) und 80 Tle. Wasser. Bei Düngerverss. wurden damit günstige Resultate erzielt. (Färber-Ztg. **23**. 469—70. 15/11. 1912.)
HÖHN.

Jos. Jettmar, *Beitrag zur Abwässerreinigung in Lederfabriken*. (Vgl. MEUNIER, *Collegium* 1912. 268; C. 1912. II. 2158.) Vf. gibt die Analysen von 12 Abwässern, entsprechend 9 verschiedenen Stationen, an, die ihm von SPILLNER zur Verfügung gestellt wurden. Die Wässer stammen aus einer Sohllederfabrik, die im Gebiete der „Emschergenossenschaft in Essen“ liegt und nur argentinische gesalzene Wildhäute verarbeitet. (*Collegium* 1913. 5—9. 4/1. 1913. [26/12. 1912.] Prag-Karolinenthal.)
RÜHLE.

Henry J. S. Sand und **Samuel R. Trotman**, *Das Messen der Sauerstoffabsorption von Sielwässern*. Das Verf., das LETTS und ADENEY (5. Bericht der Kommission über die Klärung und Verwertung von Abwasser, Anlage 6) hierzu angeben, und der dazu verwendete App. sind unzureichend für den angegebenen Zweck. Einfacher und geeigneter ist es, eine Probe des Sielwassers im Schüttelapp. einige Stunden in einer Flasche von 300 ccm zu schütteln. Die Flasche ist mit einem Gummistopfen verschlossen; durch die Durchbohrung des Stopfens geht ein Zuleitungsrohr, das in Verb. mit einem Meßapp. steht. Hiermit gelang es, den gesamten Verbrauch an Sauerstoff zuverlässig zu bestimmen. (*Journ. Soc. Chem. Ind.* **31**. 1166—67. 31/12. [30/10.*] 1912.)
RÜHLE.

J. Nußbaum, *Einiges über technische Alkalichloridelektrolyse*. (*Ztschr. f. Elektrochem.* 19. 12—19. 1/1. — C. 1912. II. 1316.)
SACKUR.

Paul Martell, *Zur Geschichte der Salpeterindustrie im 18. Jahrhundert*. Das staatliche Gepräge, das die Salpeterindustrie des 18. wie überhaupt der früheren Jahrhunderte zeigte, war durch die Schießpulverfabrikation bedingt. Es werden die industriellen und technischen Einrichtungen der Salpetergewinnung der damaligen Zeit behandelt. (*Chem. Ind.* **36**. 38—42. 15/1.)
JUNG.

Alexander Silverman, *Glasrezepte: eine Kritik*. Vf. wendet sich auf Grund gemachter Erfahrungen gegen die in Büchern u. Abhandlungen angegebenen Vorschriften, die nicht diejenigen Gläser ergeben, welche man nach der Vorschrift erwarten sollte. Ganz besonders wünschenswert sind neben den Angaben über die Zus. der Gläser auch solche über die Arbeitsweise u. schließlich über die im Ofen einzuhaltende Temp. (*Journ. of Ind. and Engin. Chem.* **4**. 818—20. Nov. [Sept.*] 1912. Pittsburgh, University of Pittsburgh.)
HELLE.

Edwin Ward Tillotson jr., *Über die Dichte einiger Borat- und Silicatgläser*. Im Anschluß an frühere Verss. (*Journ. of Ind. and Engin. Chem.* **3**. 897; C. 1912. I. 1358) hat Vf. die DD. einiger reiner Boratgläser untersucht und dabei gefunden,

daß der von WINKELMANN u. SCHOTT angegebene Wert (1,9) für die D. des B_2O_3 in Gläsern zu niedrig, und daß nach seinen genaueren Messungen der Faktor 2,24 zu benutzen ist. Auch die DD. einiger Natrium-Bariumgläser wurden genau bestimmt, u. dabei stellte sich heraus, daß der von WINKELMANN für Na_2O benutzte Wert 2,6 ebenfalls etwas zu niedrig ist; statt seiner ist der Faktor 2,8 zu verwenden. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 820. Nov. [1/7.] 1912. Univ. of Kansas, Lawrence. Dept. of Industrial Research.) HELLE.

A. Berge, *Bleifreie Schmelz- und Fayenceglasur mit erheblich vermindertem Zinnoxidgehalt*. Es wird die Verwendung einer Reihe bekannter Trübungsmittel, die das Zinnoxid in Emails ersetzen sollen, besprochen. Ein vollwertiger Ersatz für das teure Zinnoxid dürfte kaum gefunden werden. Es läßt sich durch zweckmäßige Zus. des Glasurmateriales allerdings eine wesentliche Einschränkung der Zinnoxidmenge ermöglichen, ein gänzlich Fehlen von Zinnoxid würde aber derartigen Glasuren den Schmelz nehmen. Zwar bewirkt ein geringer Antimongehalt in einer Boracitglasur schon die vollkommene Undurchsichtigkeit bei rein weißer Farbe, aber die Verwendung von Antimonverb. ist gesundheitlich nicht durchaus einwandfrei. Eher ist die Verwendung von phosphorsauren Salzen neben wenig Zinnoxid zu empfehlen. (Sprechsaal 46. 17—19. 9/1. Kgl. Keramische Fachschule. Bunzlau.) JUNG.

C. W. Kanolt, *Schmelzpunkte feuerfester Steine*. Ein großer Teil der untersuchten Steine entspricht den von BLEININGER und BROWN (Bureau of Standards Technological Papers 1912. Nr. 7) auf chemische Zus., Bruchfestigkeit, Porosität, D. u. a. untersuchten Proben. Diese bestimmten auch bereits das Verhalten der Steine in der Hitze mit SEGER-Kegeln; es ist aber schwierig, die mit den SEGER-Kegeln erhaltenen Ergebnisse in Temperaturwerten auszudrücken, da das Erweichen der SEGER-Kegel, wenigstens bei einer gewissen Anzahl derselben, nicht nur von der Temp., sondern zu einem großen Teile auch von der Art des Erhitzens abhängt. Es erschien deshalb angebracht, die FF. nach einem direkten, genaueren Verf. zu bestimmen. Als F. wurde dabei diejenige niederste Temp. bezeichnet, bei der ein kleines Stück des Steines deutliches Fließen erkennen ließ. Die Bestst. der FF. wurden in dem elektrischen Vakuumofen von ARSEM (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 921; Trans. Am. Electroch. Soc. 9. 153) ausgeführt; die Bestimmungen der Temp. wurden mit einem optischen Pyrometer nach HOLBORN-KURLBAUM festgestellt. Untersucht wurden 54 Proben feuerfester Steine, einschließlich solcher aus feuerfestem Tone, Bauxit, $Al_2O(OH)_4$ (8), Kieselerde (3), Magnesia (1) u. Chromit, $FeO \cdot Cr_2O_3$ (1). Die meisten der gewöhnlichen feuerfesten Steine bestehen aus Kaolin, $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$; nach SHEPHERD u. RANKIN (Ztschr. f. anorg. Ch. 68. 370; C. 1910. II. 1800) kann als einzige Verb. von Al_2O_3 und SiO_2 in der Nähe des F. der Sillimanit, $Al_2O_3 \cdot SiO_2$, bestehen, so daß der Kaolin bei seinem F. keine Verb., sondern ein Gemisch aus $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ und SiO_2 darstellt. Der F. feuerfester Steine kann demnach keine ganz feststehende Größe sein; indes werden dafür brauchbare Werte erhalten, wenn das eben sichtbare Flüssigwerden als Merkmal für den F. genommen wird, wie dies Vf. tut. Es schwankten die FF. von: 41 feuerfesten Steine innerhalb 1555 u. 1725°, 8 Steinen aus Bauxit 1565 u. 1785°, 3 Steinen aus Kieselerde 1700 und 1705°; der F. 1 Chromitsteines lag bei 2050°, Magnesia 2165°, Kaolin 1740°, reiner Al_2O_3 2010°, reiner SiO_2 1750°, Bauxit 1820°, Bauxitton 1795°, Chromit 2180°. (Technologic Papers of the Bureau of Standards Nr. 10. 17 SS. 15/6. 1912. Washington. Sep. v. Vf. 14/1. 1913.) RÜHLE.

C. von Seelhorst und Simmermacher, *Notiz über Norgesalpeter*. Zur Verminderung der großen Hygroskopizität des Norgesalpeters hat man eine Ver-

mischung desselben mit kleinen Quantitäten Öl vorgenommen. Der beabsichtigte Zweck wird durch diese Maßregel aber nicht erreicht. (Journ. f. Landw. 60. 367 bis 368. 28/12. 1912. Göttingen. Landw. Versuchsfeld d. Univ.) KEMPE.

Otto Greger, *Betoneinlageisen*. Vf. gibt eine tabellarische Zusammenstellung der seit 1904 an der Versuchsanstalt für Bau- und Maschinenmaterial geprüften u. für Eisenbetonbauten in Österreich verwendeten Eisensorten u. ihrer mechanischen Eigenschaften. (Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 60. 397—400. 20/7. 417 bis 420. 27/7. 436—39. 3/8. 1912. Wien.) GROSCHUFF.

J. Liedgens, *Über den Einfluß des Arsens auf die Eigenschaften des Flußeisens*. (Vgl. Diss. Berlin 1912.) Vf. untersuchte den Einfluß von Arsenzusätzen (0,123—3,515%) zu einem im basischen SIEMENS-MARTIN-Ofen hergestellten, weichen Flußeisen auf seine mechanischen, elektrischen und magnetischen Eigenschaften, die Umwandlungspunkte (werden erniedrigt), die Struktur des Eisens. Interessenten müssen auf das Original verwiesen werden. (Stahl u. Eisen 32. 2109—15. 19/12. 1912. Thale a. H.) GROSCHUFF.

S. W. Parr, *Eine neue säurebeständige Legierung*. Systematische Verss. betreffend die Angreifbarkeit von Metallen, bezw. Metalllegierungen durch 25%ige HNO_3 führten zu dem Ergebnis, daß Legierungen aus 70—75% Ni, 10—5% Cu und 20% Cr verhältnismäßig recht beständig sind gegen HNO_3 von der angegebenen Stärke; es werden von ihnen bei Zimmertemp. innerhalb 24 Stdn. nur 0,023, bezw. 0,013% gelöst. Da diese Legierungen keine blasenfreien Güsse liefern, so mußten verschiedene Zusätze gemacht werden, durch die, ohne die Beständigkeit wesentlich herabzusetzen, diese üble Eigenschaft beseitigt wurde. Bewährt hat sich eine Legierung von folgender Zus.: Ni 66,6%, Cr 18%, Cu 8,5%, W 3,3%, Al 2,0%, Mn 1%, Ti, B und Si je 0,2%, deren Widerstandsfähigkeit gegen 4-fach norm. HNO_3 , H_2SO_4 u. HCl , sowie gegen ein Gemisch von 1 Vol. 4-n HNO_3 und 2 Vol. 4-n H_2SO_4 Vf. ermittelt u. angegeben hat. Es ist dies diejenige Legierung, welche Vf. bei der Konstruktion seines neuen Calorimeters verwendet hat; vgl. S. 203. (Journ. of Ind. Engin. Chem. 4. 844—45. Nov. [Sept.*] 1912. Urbana, Univ. of Illinois.) HELLE.

Oskar Wohryzek, *Über die Beziehung zwischen dem scheinbaren und wirklichen Reinheitsquotienten eines und desselben Zuckerfabrikproduktes*. Der wirkliche Reinheitsquotient ist eine eindeutig bestimmte Wertzahl — berechnet aus dem durch Trocknen ermittelten Trockensubstanzgehalte des betreffenden Produktes und dessen Zuckergehalte —, der scheinbare ist dies nicht, es kann vielmehr mehrere scheinbare Quotienten geben, je nach dem Verf., nach dem er ermittelt wurde. Es ist deshalb nötig, bei Angabe von Analysen stets anzugeben, auf welche Weise der scheinbare Quotient ermittelt wurde. Der durch pyknometrische oder sacharometrische Best. der scheinbaren Trockensubstanz erhaltene scheinbare Reinheitsquotient ist für das betreffende Prod. ein bestimmter Wert, mit dem der nach dem korrigierten Verdünnungsverf. des Vfs. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. u. Landw. 41. 250; C. 1912. I. 2078) erhaltene gleichwertig ist. Muß aber das Prod. erst mit W. verd. werden, so erhält man je nach dem Grade der Verdünnung verschiedene Werte. Der scheinbare Reinheitsquotient wird wegen der Möglichkeit seiner schnellen Best. fast immer angewendet, der wirkliche gibt aber wertvollere Aufschlüsse über die Qualität eines Zuckerfabrikproduktes. Es wurde deshalb bald nach Beziehungen zwischen beiden Quotienten gesucht, um aus dem scheinbaren Quotienten auf den wirklichen schließen zu können. Vf. bespricht zunächst die hierüber vorliegende.

Literatur, in der die einander widersprechendsten Ergebnisse zu finden sind. Um diese Frage endgültig zu erledigen, hat Vf. 170 Analysen verschiedener Prodd. verschiedener Abkunft, von Autoren unbestrittenen Ansehens ausgeführt, zusammengestellt u. erörtert. Die so gewonnenen Ergebnisse, denen wohl allgemeine Gültigkeit beigelegt werden kann, sind: der wirkliche Reinheitsquotient, ist stets höher als der scheinbare desselben Prod. Die Annahme, daß mit zunehmender Reinheit eines Prod. der Unterschied zwischen dessen wirklichen u. scheinbaren Reinheitsquotienten abnehme, ist nicht erweisbar gewesen; diese Annahme wird auch kaum für eine und dieselbe Fabrik gelten. Eine konstante Beziehung zwischen beiden Quotienten ist weder allgemein, noch in besonderen Fällen nachzuweisen, die Annahme dieser Konstanz somit endgültig aufzugeben. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. u. Landw. 41. 977—97.) RÜHLE.

H. Pellet, *Über Polarisationsverluste bei der Saturation*. Es wird gezeigt, daß der Polarisationsverlust mit dem Alkalitätsgrade vor dem Erwärmen und mit der Dauer des Erwärmens schwankt. Bei dem von der böhmischen Kommission empfohlenen Verf. zur Best. der Polarisationsverluste bei der Saturation (Anleitung zur Ausführung einheitlicher Betriebsanalysen (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 36. 651; C. 1912. II. 1067) u. einem von HERLES angegebenen Verf. wird eine Kalkmenge verwendet, die gegenüber den in der Praxis angewendeten zu gering ist. Das Verf. sollte aber derart ausgeführt werden, daß es den Bedingungen der Praxis entspricht, also mit der im Betriebe üblichen Kalkmenge, bei der üblichen Temp. u. während der üblichen Zeitdauer, wie dies beim Vf. seit Jahren geschieht; das verwendete Verf. wird angegeben (vgl. auch Vf. S. 75 u. Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 30. 37; C. 1912. II. 1241). (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. u. Landw. 41. 998—1000. Paris.) RÜHLE.

Joseph Neuman, *Scheidungsversuche mit pülpelhaltigem Rohsaft*. Ein Beitrag zur Frage der Polarisationsverluste beim Scheidesaturationsprozesse. Aus neueren Arbeiten von HERLES und von ANDRĚK u. STANĚK (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 33. 176 und 35. 257; C. 1909. I. 228 und 1911. I. 758) geht in Übereinstimmung mit früheren hervor, daß Polarisationsverluste bei der Scheidung nicht ohne weiteres von der Hand zu weisen sind. Es sollte nun nachgeprüft werden, ob vielleicht die in den Diffusionssäften suspendierte Pülpe die Ursache solcher Verluste sei, indem sich aus ihr optisch-aktive Pektinsäuren abbauen, die zum Teil l. Pb- u. Ca-Salze geben, die dann im Saft die Polarisation verringern. Die zu dem Zwecke angestellten Verss. (vgl. Original) beweisen, daß eine größere Menge pektinreicher Nichtzuckerstoffe im Saft auch größere Polarisationsverluste mit sich bringt, und daß diese Verluste gesteigert werden durch das längere Erhitzen der pülpelhaltigen Säfte mit CaO vor der Saturation und auch durch Mehrzugabe von CaO bei größeren Mengen von Nichtzuckerstoffen. Über die Art der die Verluste bedingenden Stoffe geben die Verss. keinen direkten Aufschluß. Es empfiehlt sich sehr, gute frische Schnitzel zu verwenden und damit möglichst pülpfreie Säfte herzustellen. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1912. 1349—59. Dezember 1912. Wloclawek, Russ.-Polen.) RÜHLE.

Otto Reinke, *Die Gewinnung reiner Spargelcellulose aus Spargelkraut und Spargelschalen*. Gewinnt man von den frischen, gewaschenen Spargelschalen Abkochungen für Suppenextrakte, so lassen sich auf chemischem Wege ebenso wie beim Kraut reine Cellulosemassen erhalten. Das Kraut zeigt sich ertragreicher; es wird nach einer Zerkleinerung bis zur Häckselgröße mit schwefliger Säure, besser mit 8—12%ig. Natronlauge im Autoklaven bei 4—6 Atm. 1—3 Stdn. behandelt, u.

man erhält stark braune Lsgg. der Cellulose, der inkrustierenden Substanzen, der Lignine, der Eiweißkörper nebst gut aufgeschlossener Cellulose in kurz- u. langfaseriger Form, in voluminösen langgestreckten Zellen und öfters feinen Spiralfäßen. Nach dem Zerkleinern mit Maschinen ließen sich also verschiedene Qualitäten Cellulose gewinnen. Diese gibt nach dem Waschen u. der Behandlung mit oxydierenden u. reduzierenden Substanzen, z. B. mit verd. Lsgg. von Permanganat und schwefliger S., ein reines Cellulosefabrikat für Verbandstoffe, Sprengstoffe, Papier, Gewebe, Filze, Pappen usw. (Chem.-Ztg. 37. 81. 18/1. Inst. f. chem. Technologie II der Herzgl. Techn. Hochsch. Braunschweig.)
JUNG.

H. V. Tartar und B. Pilkington, *Der Einfluß des Trocknens im Darrofen bei 145° F. auf die Zusammensetzung des Hopfens*. Gewöhnlich wird angenommen, daß während des Darroprozesses bei höherer Temp. ein Teil des wertvollen bitteren Weichharzes des Hopfens in wertloses Hartharz umgewandelt wird, wodurch sich die Qualität des Hopfens verschlechtert. Da über die beim Darren einzuhaltende Temp. die Meinungen noch ziemlich weit auseinandergehen — man findet Temperaturangaben von 70—150° F. —, so hat Vf. seinen Verss., den *Einfluß des Darrens auf die Zus. des Hopfens* zu ermitteln, die bei den Hopfenbauern in Oregon übliche Temp., die 145° F. nicht überschreitet, zugrunde gelegt. Es ergab sich, daß sich die Zus. des Hopfens während des Darrens bei dieser Temp. wenig oder gar nicht ändert; mit wenigen Ausnahmen war die Menge des Hartharzes in den lufttrockenen Proben ein wenig größer, nur ein geringer oder kein Unterschied zeigte sich im Gehalt an Tannin und Wachs. Ein Unterschied im Aroma des lufttrockenen und gedarrten Hopfens war kaum bemerkbar, jedoch gingen in diesem Punkte die Meinungen der Sachverständigen etwas auseinander. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 839—40. Nov. [1/7.] 1912. Corvallis, Oregon. Agricultural Experiment Station. Chem. Lab.)
HELLE.

Carleton Ellis, *Das Härten der Öle*. Vf. erörtert zunächst kurz theoretisch die beim Härten (Anlagerung von H) der Öle eintretenden Vorgänge, bespricht dann die verschiedenen Verss. zur technischen Verwertung derselben u. an Hand zahlreicher Abbildungen verschiedene zu diesem Zwecke genommenen Patente bis zum gegenwärtigen Stande der technischen Darst. gehärteter Öle und Fette und deren Verwendung. (Journ. Soc. Chem. Ind. 31. 1155—66. 31/12. [22/11.*] 1 12; Seifensieder-Ztg. 40. 144—46. 5/2. 166—69. 12/2. 1913.)
RÜHLE.

Rudolf Bude, *Studien über Theorie und Anwendung der Reduktionsätze auf Küpenfarbstoffe*. Eine Reihe von Küpenfarbstoffen wurden daraufhin untersucht, ob unter gewissen Bedingungen und mit verschiedenen Zusätzen zum Reduktionsmittel eine Überführung in eine lichtbeständige, II. Verb. möglich und dadurch eine Weißätze zu erzielen ist. — Günstige Resultate wurden mit einem Gemisch von Hydrosulfit NF konz. (88%ig. Formaldehydnatriumsulfoxylat), Zinkoxyd, Anthrachinon, Glycerin und Benzylchlorid erzielt. In ihrem Verhalten gegen dieses Reduktionsgemisch scheiden sich die Küpenfarbstoffe in 4 Hauptgruppen: leicht, schwer, sehr schwer und nicht reduzierbare. Dem Zinkoxyd kommt eine spezifische, das Ätzvermögen steigernde Wrkg. zu; es ist unbedingt neben dem Benzylchlorid zur B. einer luftbeständigen Verb. notwendig. Glycerin wird wegen seiner Hygrokopizität zugesetzt, Anthrachinon wirkt als Reduktionsüberträger. — Zur Gruppe der leicht reduzierbaren Küpenfarbstoffe gehören Indigo und seine Substitutionsprodd., ferner Substitutionsprodd. des Indirubins. Man erhält luftbeständige, orangerote, durch sd. alkal. W. völlig auswaschbare Verbb. Etwas schwerer reduzierbar sind die höher halogenisierten Derivate, bei denen auch die Lichtbeständigkeit der Ätzprodd. etwas beschränkter ist. — Schwer reduzierbar sind

die symm. Thioindigofarbstoffe, ferner die symmetrisch und unsymmetrisch S und N enthaltenden indigoiden Farbstoffe. Die noch einen Indoxylstickstoff enthaltenden symm. und asymm. Prodd. sind leichter reduzier- und auswaschbar als die symm., aber substituierten Thioindigofarbstoffe, welche hoch halogenisiert oder durch nachträgliche Bromierung des Thioindigorots entstanden sind. — Sehr schwer reduzierbar sind eine Reihe unsymm. Analoga des Thioindigos, z. B. das Prod. aus Acenaphthenchinon und 3-Oxy-1-thionaphthen, ferner halogensubstituierte Isatinderivate der Naphthalinreihe mit Oxythionaphthen; nicht reduzierbar sind Indanthren- und Algolfarbstoffe. Hydronblau R u. G stehen zwischen den indigoiden und den Anthrachinonfarbstoffen. (Färber-Ztg. 23. 470—74. 15/11. 1912.) HÖHN.

Hugo Kühl, *Die Nuancen der Mineralfarben*. Die Farbnuancen, Farbtiefen und Deckkraft werden auf Korngröße, Dichte, Lichtbrechungsvermögen u. Isomerieerscheinungen zurückgeführt. (Farben-Ztg. 18. 854—55. 18/1.) GRIMME.

Lehr- und Versuchsgasanstalt des deutschen Vereins von Gas- und Wasserfachmännern an der technischen Hochschule Karlsruhe, *Berichte über Gaskohlen*. Es werden die Ergebnisse der chemischen Unters. und die Entgasungsergebnisse bei der *Gaskohle Heinitz-Dechen* zahlenmäßig mitgeteilt. (Journ. f. Gasbeleuchtung 56. 41. 11/1. 1913.) LEIMBACH.

F. Dolezalek, *Die elektrische Erregung von Flüssigkeiten*. Es sind Verss. zur Entscheidung der Frage angestellt worden, ob *Benzol* und *Äther* beim *Hindurchleiten durch Rohrleitungen* so stark elektrisch erregt werden, daß eine Funkenzündung des über der Fl. lagernden explosiven Gasgemisches möglich wird. Strömt die Fl. sehr langsam durch die Rohrleitung, so wird eine Flüssigkeitsschicht durch die Adhäsionskraft der Rohrwand festgehalten, und die strömende Fl. reibt sich nicht an der Rohrwand, sondern an dieser Schicht. In diesem Falle kann keine Reibungselektrizität entstehen. Wenn die Strömungsgeschwindigkeit steigt, wird schließlich auch die adhärerende Flüssigkeitsschicht in Bewegung gesetzt. Es entsteht neben der inneren Reibung äußere Reibung, die die Entstehung von Reibungselektrizität zur Folge hat. Für die Elektrisierung ist auch nur die lineare Geschwindigkeit bestimmend, mit welcher die Fl. an den Rohrwandungen entlangströmt. Verss. mit *Rohbenzol* haben ergeben, daß dieses sich gegen Kupfer, Eisen, Aluminium negativ, gegen Messing u. Blei dagegen positiv auflädt. Weitaus die stärkste Elektrisierung entsteht in Eisenrohren, die also am besten ganz zu vermeiden wären. Am ungefährlichsten sind Rohrleitungen aus Aluminium und Blei. Das *reine Benzol* verhält sich Röhren aus Kupfer, Eisen und Blei gegenüber wie Rohbenzol, wird aber in Aluminiumröhren viel stärker elektrisiert und in Messing negativ elektrisch. Eine gegen Messing unelektrische Benzolart kann man erhalten, wenn man zu 1 l reinem Benzol 10 cem 90%ig. Rohbenzols zufügt. Die Verss. mit *Äther* wurden sowohl mit wasserfreiem, als auch mit feuchtem Ä. ausgeführt. Qualitativ verhalten sich beide Sorten gleich. Gegen Kupfer, Messing, Eisen, Aluminium werden sie negativ, bei Reibung an Blei positiv elektrisch. Die elektrische Erregung des trockenen Äthers ist durchweg mehrfach größer als diejenigen des feuchten Äthers. Die Gefahren der elektrischen Selbstzündung sind daher bei trockenem Äther bedeutend größer, besonders stark ist die elektrische Erregung beim Fließen durch Eisenrohre, am schwächsten beim Fließen durch Messingrohre.

Großen Einfluß auf die elektrische Erregbarkeit hat die Oberflächenbeschaffenheit des durchströmten Rohres. Bei den beschriebenen Verss. wurde die Oberflächenbeschaffenheit der im Handel erhältlichen Rohre berücksichtigt, es handelte sich also um schwach oxydierte Metalloberflächen. Andere Verss. haben aber ge-

zeigt, daß man durch Veränderung der Oberfläche jede beliebige Elektrisierung hervorrufen kann. Strömt Benzol durch eine Rohrleitung aus isolierendem Material, so kann die an der Rohrwand auftretende Ladung nicht abfließen, sondern wird sich mit der Ladung des Benzols gegenseitig vernichten. In Glasröhren beobachtet man daher nur sehr geringe Elektrisierung. Röhren aus isolierendem Material entladen aber eine vorher auf andere Weise, z. B. beim Durchtritt durch Hähne stark elektrisierte Fl. nicht, sondern führen sie in diesem Zustande fort und lassen sie am Ende so austreten. Bei den beschriebenen Verss. war das Auffanggefäß isoliert aufgestellt, dieser Fall kommt praktisch nicht häufig vor. In den meisten Fällen ist das Auffanggefäß aus Metall und mit der Erde gut leitend verbunden. Die Zündungsgefahr liegt dann nur in den elektrischen Ladungen, welche sich auf der Flüssigkeitsoberfläche ansammeln können. Die Größe dieser Ladungen hängt einerseits von der Stärke der Elektrisierung der ausströmenden Fl. ab u. andererseits von der Isolierfähigkeit der Fl. Um diese zu bestimmen, ist der Ausbreitungswiderstand, den die abfließende elektrische Beladung von dem eintretenden Strahl nach den Gefäßwandungen erfährt, mittels der Methode der Kondensatorentladung gemessen worden. Die *Isolierfähigkeit* des Benzols ist danach fast so groß wie diejenige der meisten Glassorten. Es können sich daher auch bei abgeleitetem metallernem Behälter beträchtliche Ladungen auf der Benzoloberfläche ansammeln. Zündungsmöglichkeit liegt also für Bzl. auch bei abgeleitetem Behälter vor. Äther leitet etwa tausendfach besser, elektrische Ladungen können sich bei nichtisoliertem Auffanggefäß auf der Ätheroberfläche nur in ganz beschränktem Maße ansammeln, Zündungsgefahr liegt bei Äther in diesem Falle wohl nicht vor. Eine Gefahr besteht bei Äther nur dann, wenn der aus der Rohrleitung, Hähnen u. dgl. austretende stark elektrisierte Äther in Glasballons aufgefangen wird oder in metallene Behälter strömt, welche zufällig isoliert stehen. Beim *Verstäuben* von Benzol werden nur geringe elektrische Ladungen erzeugt, dagegen genügt das Verstäuben weniger cem Ä., um Potentiale von mehreren 1000 Volt zu erzeugen. Zur Zündung eines explosiblen Gasgemisches ist unter besonders günstigen Verhältnissen ein Zündungsfunke von mindestens 300 Volt erforderlich. Meist sind 500—1000 Volt nötig. Daher können Strömungsgeschwindigkeiten in Rohrleitungen, welche Potentiale bis etwa 500 Volt erzeugen, unbedenklich verwandt werden. (Chem. Ind. 36. 33—38. 15/1. 1913. [28/8.* 1912.] Charlottenburg.)

JUNG.

Joseph T. Wood und Douglas J. Law, *Einige Bemerkungen über die Enzyme der Kotbeizen der Gerbereien*. WOOD hat seines Wissens zuerst die im Hundekote enthaltenen Enzyme dargestellt und untersucht (Journ. Soc. Chem. Ind. 17. 1010) und dabei der Meinung Ausdruck gegeben, daß die verdauenden Enzyme noch vor der Entleerung zerstört werden, und daß somit solche, im Kote vorhandene Enzyme einer anderen Quelle entstammen müssen. Um über die Art und den Ursprung der in den Faeces enthaltenen Enzyme Klarheit zu gewinnen, wurde Darminhalt von Hund auf allen Stufen des Verdauungsvorganges untersucht. Dazu wurde nach HAMMARSTEN (Physiologische Chemie, S. 134) Glycerinauszug des Darminhaltes mit A. gefällt und dabei ein lichtbraunes Pulver erhalten, das aus 5 Enzymen bestand, nämlich aus je einem peptischen, tryptischen, diastatischen, lipolytischen und einem Milch koagulierenden Fermente. Wegen des qualitativen Nachweises dieser Enzyme und der Best. ihrer Wirksamkeit muß auf das Original verwiesen werden. Vff. folgern, daß die im Hundekote enthaltenen Enzyme bakteriellen Ursprunges sind, da die peptischen und tryptischen Enzyme des Darminhaltes sich nur unter ganz bestimmten Bedingungen ihre Wirksamkeit bewahren, und wenn diese nicht gegeben sind, schnell zerstört werden, und ferner, da die Wirksamkeit des Hundekotes viel kräftiger ist als die des Darminhaltes; dies ist

aber nur möglich durch Bakterientätigkeit (vgl. auch BÖHM und GOLDMANN, Collegium 1911. 265; C. 1911. II. 908). (Journ. Soc. Chem. Ind. 31. 1105—9. 16/12. [30/10.* 1912.] RÜHLE.

Alfred Seymour-Jones, *Salzflecken*. Aus Anlaß der Einsetzung einer Unterkommission der I.A.L.T.C. zur Erörterung der Frage der „Salzflecken“ weist Vf. darauf hin, daß als „Salzflecken“ nur solche Flecke bezeichnet werden sollten, die auch wirklich durch den Einfluß des Salzes und nicht durch andere Einww. vor oder nach dem Salzen entstanden sind (vgl. die Arbeiten von PAESSLER, ABT, BECKER, sowie von ROMANA und BALDRACCO, Collegium 1912. 379. 338. 408 und 533; C. 1912. II. 1080. 1081 und 1792). (Collegium 1913. 4—5. 4/1.) RÜHLE.

Patente.

Kl. 6f. Nr. 256247 vom 22/6. 1911. [4/2. 1913].

Ottokar Urbasch, Wien, *Verfahren zur Herstellung von feuerfesten, mit geschmolzenem Schwefel zu tränkenden Körpern zum Ausschweifen*. Als Träger für den Schwefel werden mit W. erhärtende, gießbare Stoffe, wie Gips, Zement usw., oder ihre Gemische benutzt, denen event. bei dem Anrühren mit W. feuerfeste Faserstoffe und poröse Füllkörper zugesetzt werden.

Kl. 12e. Nr. 256295 vom 30/7. 1910. [8/2. 1913].

Ignacy Moscicki, Freiburg, Schweiz, *Apparat zur Absorption großer Mengen verdünnter Gase mit Flüssigkeit*, die senkrecht durch in einem einzigen, nach außen gasdicht abgeschlossenen Raum enthaltenes und von den Gasen in horizontaler Richtung durchsetztes Füllmaterial fließt. Das Füllmaterial ist in zur Gasdurchströmungsrichtung senkrecht stehende Schichten abgeteilt, von denen wenigstens einzelne getrennt berieselt werden, und die Teilung des Füllmaterials in diese Schichten ist durch eine Anzahl auf ihrer ganzen Fläche gasdurchlässiger Wände bewirkt, die einen Übertritt der herunterfließenden Fl. aus einer Schicht zu den benachbarten verhindern, wobei aber eine Verschiebung der Berieselungsf. mit zunehmender Konzentration gegen die der Gaseinflußstelle nächstliegenden Absorptionsschichten hin erfolgt.

Kl. 12i. Nr. 256237 vom 14/8. 1910. [4/2. 1913].

Gräflisch von Landsberg-Velen und Gemensche Chemische Fabrik, Berg- und Hüttenwerke, G. m. b. H., Düsseldorf, *Verfahren zur Herstellung arsen- und eisenfreier Schwefelsäure nach dem Kammerprinzip und unter Verwendung von indifferentem Filtermaterial von körniger Beschaffenheit zur Reinigung der Röstgase und mehrerer Waschtürme*. Die Röstgase werden durch ein Trockenfilter u. unmittelbar darauf durch einen Denitrierturm geleitet, worauf sie gegebenenfalls noch durch andere Glover, sowie durch eine Reihe von Wasch- oder Berieselungstürmen weiter abgekühlt, bezw. gereinigt werden, deren Speisung mit möglichst arsenfreier S. geschieht, welche letztere, nachdem sie genügend Verunreinigungen aufgenommen hat, auf den Denitrierglover gegeben wird. Das Filter zur Durchführung des Verf. besteht aus auf einer schrägen Fläche entlang gleitenden, sich mit der schwefligen S. der Röstgase nicht umsetzendem, körnigem Filtermaterial und ist derart eingerichtet, daß die Gase von unten und von der Seite her in das Filtermaterial eintreten.

Kl. 12k. Nr. 256296 vom 6/9. 1911. [4/2. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 254571; C. 1913. I. 195.)

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zum Arbeiten mit Wasserstoff oder wasserstoffhaltigen Gasen, insbesondere für die Herstellung von Ammoniak aus den Elementen. Es wurde gefunden, daß es nicht nötig ist, sich auf die Verwendung von gegen Wasserstoff chemisch widerstandsfähigem Material zu beschränken, daß es vielmehr auch möglich ist, die Wandung des Reaktionsgefäßes aus einem Material herzustellen, welches für Wasserstoff sowohl mehr oder weniger durchlässig, als auch ihm gegenüber chemisch nicht widerstandsfähig ist. Man kann also z. B. für die eigentliche Gefäßwand mehr oder weniger kohlenstoffhaltiges technisches Eisen verwenden.

Kl. 12k. Nr. 256335 vom 22/6. 1911. [7/2. 1913].

Francis Arthur Freeth, Great Crosby, und Herbert Edwin Cocksedge, London. Verfahren zur Herstellung von Ammoniumnitrat aus Ammoniumsulfat und Natriumnitrat durch Umsetzen beider Salze in heißer, wässriger Lösung, dadurch gekennzeichnet, daß man äquivalente Mengen beider Salze mit einer zunächst mit Ammoniumnitrat u. Natriumnitrat u. dann mit Natriumsulfat bis zur beginnenden Ausscheidung des Doppelsalzes von Ammoniumnitrat und Ammoniumsulfat kalt gesättigten Lösung, wie sie sich auch als Mutterlauge bei zweckentsprechender Führung des Verf. im Betriebe ergibt, heiß verrührt und die Mischung eindampft, solange sich im wesentlichen nur Natriumsulfat ausscheidet, worauf nach dessen Entfernung die Lösung mit W. versetzt und so weit abgekühlt wird, daß sich Ammoniumnitrat abscheidet.

Kl. 12k. Nr. 256341 vom 22/5. 1910. [8/2. 1913].

Karl Burkheiser, Hamburg, Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Ammoniumsulfat durch Oxydation von Ammoniumsulfid im stetigen Betriebe. Ammoniumsulfid wird dadurch vollständig in Ammoniumsulfat umgewandelt, daß man das sich bei Einw. von Luft neu bildende Ammoniumsulfat stetig, während und nach seiner B. von dem unverwandelt gebliebenen Ammoniumsulfid trennt, letzteres erneut oxydiert, wieder trennt usf., bis sämtliches Sulfid in Sulfat umgewandelt ist, indem man hierbei die Trennung im kontinuierlichen Betriebe durch die Benutzung der Eigenschaft des Sulfids bei Temp. unterhalb 100° zu sublimieren, herbeiführt. Es wird z. B. das umzuwandelnde und mittels einer mechanischen Transportvorrichtung in einem geschlossenen Behälter einem Luftstrom entgegengeführte Ammoniumsulfid in dem der Ausfallöffnung zunächst liegenden Teil des Behälters bis zur Sublimierung des Ammoniumsulfids erhitzt und der mit sublimierendem Ammoniumsulfid beladene Luftstrom in anderen Teile des Behälters gekühlt behufs Kondensierung des Sulfids, das mittels genannter Transportvorrichtung dem Luftstrom zu erneuter Oxydation stetig wieder entgegengeführt wird, während der Luftstrom behufs Gewinnung mitgerissener Ammoniumsulfiddämpfe einen Laugenbehälter durchstreichen muß.

Kl. 12i. Nr. 256196 vom 20/5. 1911. [3/2. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 238255; C. 1911. II. 1078.)

Gebr. Burgdorf, Altona, Vorrichtung zum Lösen von Kaliumsalzen. Zwecks Ablassens von Fll. verschiedener Konzentrationen sind im Lösebehälter an einer oder an beiden Längsseiten ein oder mehrere Ausläufe angebracht, und neben diesen Ausläufen Wände vorgesehen, welche die Bewegung der Fll. in gewissem Grade hemmen, so daß an einem bestimmten Auslauf eine gleichmäßig konz., mehr oder weniger große Flüssigkeitsmenge entnommen werden kann.

Kl. 12i. Nr. 256249 vom 22/9. 1911. [5/2. 1913].

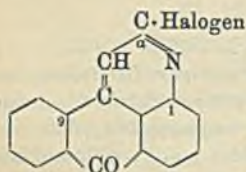
Paul Adler, Hamburg, *Verfahren, eisenhaltiges Kochsalz, bezw. Steinsalz zu weiß erstarrendem Produkt zu schmelzen*. Es wird vor oder in der Schmelze ein phosphorsaures (ortho-, pyro-, meta-) Salz der Alkalien oder ein anderes farbloses (weißes) phosphorsaures Salz oder Phosphorsäure in der zur Erlangung weißer Farbe erforderlichen Menge hinzugesetzt.

Kl. 12o. Nr. 256034 vom 28/7. 1911. [4/2. 1913].

Richard Kempf, Charlottenburg, und Hans Moehrke, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von trichlorchinonfreiem Chloranil (Tetrachlor-p-benzochinon)*. Es hat sich gezeigt, daß sowohl Phenol wie alle Chlorphenole, z. B. das leicht erhaltliche Trichlorphenol, beim Erhitzen mit einem Gemisch von konz. Salz- u. Salpetersäure leicht in reines Chloranil übergehen. Als Nebenprodd. der Rk. zwischen Phenol und Königswasser können außer Oxalsäure intermediär Nitroverb. auftreten, z. B. Nitrophenole und 2,4-Dinitro-6-chlorphenol, jedoch werden die Nitrogruppen in solchen Substanzen bei Ggw. genügender Mengen Königswasser durch das Halogen alsbald wieder verdrängt, so daß die Endprodd. der Rk. frei von Nitrokörpern sind.

Kl. 12p. Nr. 256297 vom 21/11. 1911. [5/2. 1913].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von stickstoffhaltigen Anthracenderivaten*, dadurch gekennzeichnet, daß man Py- α -Halogen-1-(N)-9-pyridanthrone der nebenstehenden Formel mit primären,



aromatischen Aminen, bezw. Aminoanthrachinonen kondensiert. 1'-Anthrachinonyl-Py- α -amino-1-(N)-9-pyridanthron, erhalten durch Kondensation von α -Chlorpyridanthron und 1-Aminoanthrachinon, F. über 300°, unl. in A., l. in konzentrierter Schwefelsäure mit roter Farbe, l. in h. Pyridin oder Nitrobenzol, krystallisiert aus diesen Lösungsmitteln beim Erkalten. Es färbt Baumwolle aus der Küpe nur

wach, geht aber durch Oxydation in einen orangefärbenden Küpenfarbstoff über. — Phenyl-Py- α -amino-1-(N)-9-pyridanthron, erhalten durch Kondensation von -Chlorpyridanthron mit Anilin, krystallisiert aus Chlorbenzol, F. 227—229°, l. in Bzl., A., Anilin, Pyridin, in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe. Die Sulfosäure ist ein gelber Wollfarbstoff. Das als Ausgangsstoff dienende α -Chlorpyridanthron wird durch Behandeln von Py- α -Oxy-1-(N)-9-pyridanthron mit Phosphorpentachlorid erhalten. Aus Xylol umkrystallisiert, bildet es gelblichweiße Nadeln, F. 260°, l. in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe und schwach gelber Fluoreszenz, sl. in organischen Lösungsmitteln.

Kl. 12q. Nr. 256343 vom 22/12. 1911. [5/2. 1913].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a/M., *Verfahren zur Darstellung einer Nitro-3-aminobenzol-1-arsinsäure*, dadurch gekennzeichnet, daß man Urethane der 3-Aminobenzol-1-arsinsäure mit nitrierenden Mitteln behandelt und alsdann den Kohlensäurerest abspaltet. Läßt man auf 3-Aminobenzol-1-arsinsäure Chlorkohlensäureäthylester einwirken, so erhält man die Carboäthoxyarsinsäure, krystallisiert aus Wasser in Nadeln, die bei etwa 180° unter Zers. schmelzen. Beim Nitrieren dieses Urethans mit Salpeterschwefelsäure entsteht eine Nitroverb., hellgelbes Krystallpulver, sl. in W., ll. in Alkalien mit gelbroter Farbe. Durch Verseifen erhält man hieraus die 2-Nitro-3-aminobenzol-1-arsinsäure, orangefelbe Nadeln, sl. in h. W. u. verd. Mineralsäuren, ll. in Alkalien. Bei gelinder Reduktion

entsteht die *2,3-Diaminobenzolarsinsäure*, die aus W. in glänzenden Blättchen kristallisiert, F. 205—208°. Durch Erhitzen mit starker Kalilauge geht die *2-Nitro-3-aminobenzol-1-arsinsäure* in die *2-Nitro-3-oxybenzol-1-arsinsäure* über, die bei der Reduktion mit Natriumhydrosulfit *2,2'-Diamino-3,3'-dioxyarsenobenzol* liefert.

Kl. 12 q. Nr. 256344 vom 17/2. 1912. [8/2. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 247411; C. 1912. II. 213.)

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Darstellung von 1-Aminoanthrachinon-2-carbonsäuren und deren Derivaten, darin bestehend, daß man die Ester von in 1-Stellung negativ substituierten Anthrachinon-2-carbonsäuren mit Ammoniak oder primären oder sekundären Aminoverbb. kondensiert und die so erhaltenen Aminoanthrachinoncarbonsäureester gegebenenfalls mit verseifenden Mitteln behandelt. — *1-Chloranthrachinon-2-carbonsäureäthylester* (blaßgelbe Blättchen aus A., F. 142°) gibt bei der Kondensation mit *2,4-Dichlor-1-aminobenzol* den *1,2',4'-Dichlorphenylaminoanthrachinon-2-carbonsäureäthylester*, kupferrote Blättchen, ll. in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, in konz. Schwefelsäure mit gelbbrauner Farbe. Durch Verseifen erhält man aus dem Ester die *1,2',4'-Dichlorphenylaminoanthrachinon-2-carbonsäure* als scharlachrotes Pulver, das sich in Alkalien mit violetter Farbe löst. Durch Kondensation von *1-Chloranthrachinon-2-carbonsäureäthylester* mit *1-Aminoanthrachinon* entsteht der *1,1'-Anthrachinonylaminoanthrachinon-2-carbonsäureester*, der aus o-Dichlorbenzol in scharlachroten Nadelchen kristallisiert, die sich in hochsd. organischen Lösungsmitteln mit gelbroter, in konz. Schwefelsäure mit gelbstichig grüner Farbe lösen. Durch Verseifen erhält man die freie *1,1'-Anthrachinonylaminoanthrachinon-2-carbonsäure* als violettes Pulver, das sich in Alkalien mit carminroter, in Schwefelsäure mit grün-gelber Farbe löst. — *1,2'-Anthrachinonylaminoanthrachinon-2-carbonsäureäthylester*, erhalten durch Kondensation von *1-Chloranthrachinon-2-carbonsäureäthylester* mit *2-Aminoanthrachinon*, bildet orangegelbe Blättchen, l. in hochsiedenden organischen Lösungsmitteln mit orangeroter, in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe. — *1,2'-Anthrachinonylaminoanthrachinon-2-carbonsäure*, ist ein ziegelrotes Pulver, l. in Alkalien mit orangeroter, in konz. Schwefelsäure mit olivgrüner Farbe. Die Patentschrift enthält noch Beispiele für die Kondensation von *1-Chloranthrachinon-2-carbonsäureester* mit *1-Amino-4-oxyanthrachinon* und von *1-Nitroanthrachinon-2-carbonsäureäthylester* (hellgelbe Blättchen aus Eg., F. 232—233°) und *3,4-Dichlor-1-aminobenzol*.

Kl. 18 b. Nr. 256303 vom 29/2. 1912. [6/2. 1913].

Henri Naegell, Hayingen, Lothr., Verfahren zur vollständigen Ausnutzung basischer Phosphatschlacken unter Gewinnung phosphorhaltiger eisen- und manganreicher Prodd., sowie eines an citratlöslicher Phosphorsäure angereicherten Düngemittels durch Behandeln mit S., dadurch gekennzeichnet, daß die Schlacke mit schwachen SS. behandelt wird, um die citratlösliche Phosphorsäure von der nicht-citratlöslichen Phosphorsäure und den Metallen zu trennen. Zweckmäßig werden als Lösungsmittel flüchtige SS., wie schweflige S. und Kohlensäure, verwandt, die für weitere Fällungen aus den Lösungen ausgetrieben und wiedergewonnen werden können, während gleichzeitig die gelöste Phosphorsäure zur Ausscheidung gelangt.

Kl. 21 b. Nr. 256305 vom 6/10. 1911. [6/2. 1913].

Harry Cross Hubbell, Newark, V. St. A., Verfahren zur Herstellung von aus Eisensauerstoffverbindungen bestehenden Elektroden mit alkalischem Elektrolyt. Man erhält eine sehr wirksame aktive M. dadurch, daß man durch Wasserstoff reduziertes, nichtpyrophorisches Eisen in Ggw. oxydierender Stoffe, z. B. Luft, auf so

hohe Temp. erhitzt, daß das Eisen wie glimmende Holzkohle verbrennt. Die dadurch erhaltene M. ist nicht magnetisch, also von dem gewöhnlichen Oxydul-oxyd verschieden und andererseits höher oxydiert als das gewöhnliche Eisenoxyd.

Kl. 22a. Nr. 256390 vom 8/1. 1911. [8/2. 1913].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung blauer Schwefelfarbstoffe*, darin bestehend, daß man die aus Indophenolen, Indophenolthiosulfosäuren und den zugehörigen Thiazinen oder die aus den Kondensationsprodd. von Nitrosophenolen und Carbazol oder dessen Alkylderivaten, sowie aus den zugehörigen Leukoverbb. erhältlichen, in Schwefelalkali I. Schwefelfarbstoffe längere Zeit in alkoh. oder wss. Lsg. mit hochgeschwefelten Polysulfiden behandelt und eventuell aus dem entstandenen Reaktionsgemisch die in Schwefelalkalien II. Bestandteile entfernt. Die B. der in Schwefelalkalien unl. Prodd. kann man vielleicht so erklären, daß einfache Sulfide, also Verbb. vom Typus R—S—R entstehen, die durch Reduktionsmittel nicht zu Mercaptanen spaltbar und aus diesem Grunde in Schwefelalkalien unl. sind, während die Löslichkeit in Hydro-sulfit durch die Reduzierbarkeit des im Molekül enthaltenen chinoiden Sauerstoffs zu Hydroxyl bedingt wird. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Anwendung von *Methylenviolett* und des Kondensationsprod. aus Nitrosophenol und Carbazol.

Kl. 28a. Nr. 256350 vom 1/9. 1911. [6/2. 1913].

Josef Bystron, Teschen (Österr.-Schles.), und **Karl Baron von Vietinghoff**, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von lagerbeständigem, nicht narbenbrüchigem Eisenleder*, darin bestehend, daß das Eisenleder nach der Gerbung mit Lsgg. der Neutralsalze der Alkalien behandelt wird.

Kl. 39b. Nr. 256174 vom 20/4. 1912. [31/1. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 244712; C. 1912. I. 1068.)

Henry Pierre Charles Georges Debauge, Paris, *Verfahren zur Reinigung von Kautschuk*, darin bestehend, daß die der Dialyse zu unterwerfende Kautschuklösung und das reine Lösungsmittel in erwärmtem Zustande zur Anwendung kommen. Vorteilhaft kann es auch sein, die Dialyse zunächst bei gewöhnlicher Temp. zu beginnen und sie darauf in der Wärme zu vollenden.

Kl. 40a. Nr. 256122 vom 7/5. 1912. [1/2. 1913].

Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft, Berlin, *Verfahren zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften zusammenhängender Körper aus Wolfram oder einem anderen Metall der Chromgruppe*. Die Körper oder ihre Roh-, bezw. Ausgangsmasse werden in Ggw. von Calciumcarbid oder einem anderen wasserzersetzlichen Carbid, und zwar in einer aus dem Carbid gebildeten Packung oder unter Zusatz einer geringen Menge des Carbids zu der Roh-, bezw. Ausgangsmasse, bis ungefähr zum Erweichungspunkt des Carbids erhitzt.

Kl. 40b. Nr. 256123 vom 21/6. 1912. [30/1. 1913].

Gebr. Borchers, Chemische Fabriken, Goslar a. Harz, *Nickellegierung, die hohe chemische Widerstandsfähigkeit mit mechanischer Bearbeitbarkeit verbindet*, dadurch gekennzeichnet, daß sie mehr als 50% Kobalt und außerdem Silber bis zu etwa 1% enthält.