

Chemisches Zentralblatt.

1913 Band I.

Nr. 11.

12. März.

Apparate.

O. C. Smith, *Eine automatisch sich füllende Meßspritzenflasche*. Die Einrichtung des kleinen App. erklärt sich an der Abbildung, die im Original einzusehen ist. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 905. Dez. [17/7.] 1912. Columbia. Landwirtschaftl. Vers.-Station f. Missouri.) GRIMME.

T. Kamoi, *Vorschlag zur Graduierung von Hydrometern*. Vf. schlägt vor, die Einteilung von Hydrometern so vorzunehmen, daß die Grade mit der D. konform gehen. Von den angeführten Beispielen sei folgendes erwähnt: Benzol, D. 0,81907, neuer Hydrometer 87,907°, Alkohol (5 Vol.-%), D. 1,045, neuer Hydrometer 104,5°. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 917. Dez. [18/9.] 1912. Tokyo. Univ.) GRIMME.

Gilbert Bigg und J. L. Carpenter, *Das Viscosimeter nach Stormer und der Wert der mit ihm ausgeführten viscosimetrischen Bestimmungen*. Anwendung des App. zur Unters. von Ölfarben. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 901—3. Dez. [9/10.] 1912. Palmerton, PA.) GRIMME.

Albert Fräßdorf, *Kühl- und Heizring für Flaschen und Gerätegläser*. Ein mit zahlreichen, feinen, etwas nach innen gerichteten Löchern versehener hohler Ring wird mit der Wasserleitung verbunden und über dem zu kühlenden oder zu erwärmenden Gefäß montiert. Wird das W. vorerst durch eine gekühlte oder geheizte Schlange geführt, so lassen sich die Gefäße auf jede beliebige Temp. temperieren. Der in einer Abbildung gezeigte App. ist von der Firma Dr. HEINRICH GÖCKEL & Co., Berlin NW., Luisenstr. 21, zu beziehen. (Chem.-Ztg. 37. 132. 30/1.) GRIMME.

Pierre Weiss und R. Fortrat, *Der Prismenspektrograph des Züricher Polytechnikums*. Vf. beschreiben einen Flintglasspektrographen mit Autokollimation, dessen Auflösungsvermögen etwa $\frac{1}{3}$ des theoretischen für einen unendlich dünnen Spalt ist, und die Hälfte des theoretischen Wertes für einen Spalt von 0,01 mm. Der von ihnen benutzte Quarzspektrograph vermeidet die Doppelbrechung dadurch, daß überall die optische Achse des Quarzes vertikal gerichtet ist, so daß alle Teile des App., Projektionslinse, Prisma für Totalreflexion, Objektivlinse, Prismen für Brechung, nur die ordentliche Schwingung ausnutzen, der gegenüber sie sich isotrop verhalten. Das Auflösungsvermögen, bezogen auf 1 m Fokaldistanz, wird mit einer Anzahl anderer App. verglichen. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 35. 5—27. 15/1. Zürich. Polytechnikum.) BYK.

F. Chancel, *Kleiner Apparat für Bestimmungen durch Elektrolyse*. Der einfache, nicht teure App. (Fig. im Original) besteht in der Hauptsache aus einer 30 mm weiten, 125 mm langen, an einem Ende geschlossenen Röhre aus dünnwandigem Jenaer Glase, welches das Einschmelzen von Platindrähten zuläßt. Im Boden der Röhre ist ein 1 mm dicker, 50 mm langer Platindraht eingeschmolzen,

derart, daß sich 40 mm innerhalb und 10 mm außerhalb der Röhre befinden. Die Röhre dient als Aufnahmegefäß für die zu elektrolysierende Fl., der eingeschmolzene Platindraht als Anode. Die Kathode besteht aus einem Zylinder aus Platindrahtnetz von 20 mm Durchmesser u. 30 mm Höhe; der Zylinder hängt an einem 1 mm dicken, 110—120 mm langen Platindraht. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 74 bis 76. 20/1.) DÜSTERBEHN.

Hjalmar von Feilitzen, *Apparat zur Entfernung der Säuredämpfe bei Kjeldahlbestimmungen*. Es wird auf eine Einrichtung hingewiesen, die sich von der von WAGNER (S. 367) beschriebenen nur durch Ausziehen der Säuredämpfe mittels elektrisch betriebener Flügel unterscheidet. Von den mit Löchern versehenen, wagrecht aufgestellten Bleiröhren, die teilweise frei im Zimmer stehen, führt ein senkrecht zum Dach hinauf in die Höhe. Die Einrichtung wird in den agrikulturnchem. Laboratorien der landw. Versuchsstationen der Vereinigten Staaten Nordamerikas benutzt. — v. SOXHLET führte 1904 in München eine ähnliche Apparatur aus Glas wie die Liebefelder (LICHTIS) vor, bei der die Dämpfe mittels Wasserluftpumpe gleichzeitig aus mehreren KJELDAHL'schen Kölbchen beseitigt und in den Abzug gespült wurden. (Chem.-Ztg. 37. 162. 6/2. 1913. [24/12. 1912.] Jönköping.) FÖRSTER.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Ilcilio Guareschi, *Eine neue Fehlerquelle bei der Bestimmung der Atomgewichte*. Viel schlimmer als die Anwesenheit von KCl im $KClO_3$ (vgl. DUTOIT und von WEISSE, Journ. de Chim. physique 9. 640; C. 1911. II. 1963) ist die *konstante Verunreinigung des $KClO_3$ durch Bromate*. Selbst die reinsten Chlorate des Handels enthielten teils ziemliche Mengen davon, wie man durch Behandeln mit 15—20%ig. Chromsäure und Darüberhängen eines Filtrierpapierstreifens der mit fuchsinschweflicher S. oder einer entfärbten Lsg. von HOFFMANN'schem Violett getränkt wurde, leicht feststellen kann (Rk. vom Vf., vgl. C. 1912. II. 635). Die Chromsäurelsg. darf nicht stärker als 15% genommen werden, da sonst durch den Überschuß des Cl oder durch Chloroxyde, die sich gleichzeitig entwickeln, eine unerwünschte Wiederfärbung des Filtrierpapiers eintreten kann. Ebenso findet man auch im „garantiert reinen KCl“ relativ beträchtliche Mengen Br. Der Nachweis gelingt auch noch auf einem anderen sehr einfachen Wege. Fügt man zur wss. Lsg. des Chlorats 1—2 Tropfen Fuchsinreagens oder Reagens von SCHIFF für Aldehyde, so erhält man auch bei Spuren von Bromat nach wenigen Augenblicken Rotviolett-färbung; HOFMANN'sches Violett, mit Bisulfit entfärbt, ruft Blau- bis Blauviolett-färbung hervor. (Vgl. auch C. 1912. II. 867.) Auch öfter umkrystallisiertes, reinstes Chlorat gibt die Rk. Man kann so das Bromat colorimetrisch wenigstens annähernd quantitativ bestimmen. Hierauf und auf die Ggw. von KCl im $KClO_3$ ist zurückzuführen, wenn das Verhältnis Ag : KCl nicht richtig bestimmt wird. Nach Ansicht des Vfs. enthält das reinstes $KClO_3$ etwa $1^{-2}/_{10,000}$ Bromat. Da nun schon $1/_{10,000}$ KCl im Chlorat das At.-Gew. des Ag um 0,0177 erhöht, und da beide Fehler sich summieren, dürfen sie nicht außer acht gelassen werden. Wie Vf. gefunden hat, enthalten alle Chlorate und Chloride, welche direkt oder indirekt aus Staßfurter Mineralien herkommen, Br. Es ist also gar nicht ausgeschlossen, daß auch die von STAS bestimmten Atomgewichtszahlen mit diesem Fehler behaftet sind. Dasselbe gilt auch von den STASS'schen Jodat, da selbst ein vom Vf. mit großer Sorgfalt hergestelltes und peinlichst gereinigtes

Präparat Br enthält. (Extr. aus Atti della R. Accad. delle Scienze di Torino 1912 bis 1913. 6 SS. 14/1. 1913. [1/12. 1912.] Turin. Kgl. Univ. Sep. vom Vf.)

CZENSNY.

Alexander S. Russell, *Das periodische System und die Radioelemente*. Der Vf. zeigt, daß es möglich ist, alle *Radioelemente* unter Berücksichtigung ihrer chemischen Eigenschaften in das *periodische System* einzureihen. Für die Zugehörigkeit eines Radioelements zu einer bestimmten Gruppe des periodischen Systems gelten folgende Regeln: Jedesmal wenn aus einem Radioelement ein α -Teilchen emittiert wird, ist die Ordnungszahl der Gruppe, der das resultierende Element angehört, um 2 verschieden ($>$ oder $<$) von der Gruppenzahl des Vaterelements. Bei der Emission eines β -Teilchens (oder wenn überhaupt keine Emission statt-

VI _A	V _A	IV _A	III _A	II _A	I _A	O	I _B	II _B	III _B	IV _B	V _B	VI _B
U	Ta	Th	La	Ra	Cs	Xe	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Te
Ur 1	Ur X ₁ ↑ α	Ur X ₁ ↘ β	Jo	Ra	→ α	Ra Em	→ α	Ra A	→ α	Ra B → β	Ra C	
Ur 2	Ur X ₂ ↘ β	Th	→ α	Meso Th ₁ ↘ α						Ra D → β	Ra E → β	Ra F
			Meso Th ₂ ↘ β							Ra G (Pb)	Th C	
		Ra Th	→ α	Th X	→ α	Th Em	→ α	Th Δ	→ α	Th B → β	Th D	
			Act	Act X	→ α	Act Em	→ α	Act A	→ α	Act B → β	Act C	
	Ra Act ₁ ↘ β		→ α + β							Act D	↘ α + β	
	Ra Act ₂											

findet) gehört das resultierende Element einer Gruppe an, deren Ordnungszahl um 1 verschieden ist ($>$ oder $<$) von der Gruppennzahl des Väterelements. Findet daher beim Zerfall eines Elements Emission von α -, β - und γ -Strahlen statt, so unterscheidet sich die Gruppennzahl des folgenden Elements um $2 + 1$ oder $2 - 1$, d. h. um 3 oder 1 von der Gruppennzahl des vorhergehenden Elements. In der folgenden Tabelle, welche die Anordnung der Radioelemente nach RUSSEL wiedergibt, enthält die erste Horizontalreihe die Gruppennzahlen des periodischen Systems, die zweite die Elemente vom höchsten At.-Gew. in der betreffenden Gruppe (s. die Tabelle). (Chem. News 107. 49—52. 31/1. [15/1.] Manchester. Univ. Phys. Lab.)

BUGGE.

R. Kremann, *Stöchiometrie*. Bericht über Fortschritte vom Juli bis Dezember 1912 über folgende Gebiete: Gasförmiger Zustand, Dampfdichte, Siedepunkt, Dampfspannung binärer Gemische, Zustandsgleichung, Binnendruck, Dichte, Molekularvolumen, Ausdehnung, Kompressibilität, Oberflächenenergie, Capillarscheinungen, innere Reibung, Fluidität, krystallinischer Zustand, Krystallisationsgeschwindigkeit, fl. Krystalle, osmotischer Druck und Diffusion, Kryoskopie, Mol.-Gew., magnetische Eigenschaften. (Fortschr. der Chemie, Physik u. physik. Chemie 6. 333—48. 1/2.)

BLOCH.

Pierre Duhem, *Über das adiabatische Wachsen der Entropie*. Thermodynamische Betrachtungen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 284—86. [27/1.*]) MEYER.

H. Pettersson, *Zur Theorie der Molekularstöße*. Es wird angenommen, daß der Schwingungszustand eines Resonators mit der Zeit nach einem Zusammenstoß veränderlich ist, und es werden einige einfache Annahmen über den Charakter dieser Veränderung gemacht. Unter diesen Voraussetzungen läßt sich zeigen, wie die beobachtbare Emission u. Absorption des Körpers von der Kollisionshäufigkeit in demselben abhängen muß. Einige neuerdings von ANGSTRÖM, v. BAHR u. WOOD entdeckte Phänomene auf dem Gebiete der Absorption und Sekundärstrahlung von Gasen erhalten so eine einfache Erklärung. (Physikal. Ztschr. 14. 109—12. 1/2. 1913. [30/11. 1912.] Stockholm.)

BYK.

Maz Trautz, *Reaktionsgeschwindigkeit und Katalyse*. Sammelreferat Januar 1909 bis Juli 1912. (Forts. von Ztschr. f. Elektrochem. 18. 908; C. 1912. II. 1958.) Das Referat umfaßt die Abschnitte Meßmethoden der Reaktionsgeschwindigkeit, Gasreaktionen, Rkk. fester Stoffe, Rkk. in Lsgg., im heterogenen System, Katalysen, Explosionen und verschiedene Anwendungen. (Ztschr. f. Elektrochem. 19. 133—51. 1/2. 1913. [25/11. 1912.] Heidelberg.)

SACKUR.

A. Berthoud, *Theorie über den Einfluß der Temperatur auf die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen*. Es werden die verschiedenen, von ARRHENIUS, EULER, KULLGREN, TRAUTZ, GOLDSCHMIDT u. KRÜGER zur Erklärung des Einflusses der Temp. auf die Reaktionsgeschwindigkeit aufgestellten Hypothesen kritisch besprochen und sämtlich als unzureichend erkannt. Es wird eine neue Theorie vorgeschlagen, die sich auf folgende Annahmen stützt. Bei allen chemischen Vorgängen befinden sich die reagierenden Moleküle in einem bestimmten Zeitpunkte im Zustande eines instabilen Gleichgewichtes, das dann unter der Einw. chemischer Kräfte sich umlagert und dabei entweder die Ausgangssubstanz zurückbildet oder daraus neue Stoffe bildet. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist der Konzentration dieser instabilen Moleküle proportional. Auf die Abhängigkeit der Konzentration dieser instabilen Moleküle von der Temp. werden dann die thermodynamischen Prinzipien in üblicher Weise angewendet. (Journ. de Chim. physique 10. 573—97. 31/12. [Oktober] 1912. Neuchâtel. Lab. für physik. Chem. an der Univ.)

MEYER.

E. H. Amagat, *Über die Gesetze der korrespondierenden Zustände*. Verschiedene neue Unterss. über die Gesetze der korrespondierenden Zustände lassen es angebracht erscheinen, die Aufmerksamkeit auf folgendes Gesetz hinzulenken: Für verschiedene Stoffe besitzen die Werte des Ausdruckes: $E = \frac{p \cdot v}{T}$ in korrespondierenden Punkten dieselbe Größe, wenn man das Molekularvolumen in Betracht zieht. Während Vf. bei der Ableitung dieses Gesetzes aber die Zustandsgleichung unberücksichtigt gelassen hat, ist MATHIAS bei seinen Unterss. über dieses Problem von der Zustandsgleichung ausgegangen. MATHIAS zeigt ferner, daß die Verschiedenheit der reduzierten Winkelkoeffizienten der Durchmesser der D.-Kurven die Gesetze der korrespondierenden Zustände ausschließt, und er schlägt vor, als einzige Bedingung der Verifikation dieser Gesetze die Konstanz dieses Winkelkoeffizienten a zu betrachten. Zur Prüfung dieser Beziehungen werden E und a für 28 Stoffe berechnet. Es ergibt sich, daß E innerhalb nahe verwandter Gruppen recht gut konstant ist, während a mit steigendem Mol.-Gew. meistens u. nicht unerheblich wächst. Man muß demnach den Wert von E als für die betreffende Gruppe charakteristisch betrachten.

Es werden die reduzierten *Sättigungskurven* der verschiedenen Stoffe graphisch miteinander verglichen, u. es wird aus dem verschiedenen Verhalten einiger Kurven geschlossen, daß das Gesetz der korrespondierenden Zustände bei normalen Fl. zutrifft, während bei anomalen, besonders bei polymerisierten Stoffen, Abweichungen vorhanden sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 271—77. [27/1.*].) MEYER.

Emile Baud, *Über die teilweise Mischbarkeit von Flüssigkeiten*. Die *thermischen Kurven binärer homogener Gemische* können selbst dann noch recht verschiedene Formen annehmen, wenn die beiden Komponenten auch weder Mischkristalle, noch Verb. miteinander bilden. Wenn die Verdünnungswärme q verschwindend klein ist, wird der Verlauf der Kurvenäste, die sich im eutektischen Punkte schneiden, durch die Gleichung: $-\ln x = \frac{E Q}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$ wiedergegeben, wo T_1 die Erstarrungstemp. des reinen gelösten Stoffes, T_2 dieselbe in der Lsg. u. x der Molenbruch dieses auskristallisierenden Stoffes ist. Q ist die Schmelzwärme. (Vgl. S. 213.) Man erhält so zwei konvexe Kurven.

Wenn die Verdünnungswärme q nicht mehr vernachlässigt werden kann, so wird: $-\ln x = \frac{E}{R} \left(\frac{Q - q}{T_2} - \frac{Q}{T_1} \right)$, und der eine Ast der thermischen Kurve kann, wenn q genügend groß ist, einen Wendepunkt aufweisen. Ein solcher Wendepunkt des einen Erstarrungsastes zeigt sich bei den binären Mischungen *Benzol-Essigsäure*, *Äthylendibromid-Cyclohexan*, und sehr deutlich bei *Essigsäure-Cyclohexan*. Alle diese Systeme weisen vollständige Mischbarkeit auf.

Es wird erläutert, daß der Wendepunkt nicht in ein Minimum-Maximum übergehen kann, sondern daß in solchem Falle eine Entmischung des Systemes eintritt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 317—20. [27/1.*].) MEYER.

A. Portevin, *Über die Deformation plastischer Legierungen und ihr Wiedererhitzen nach der Deformation*. Durch sehr langsames Erstarrenlassen von geschmolzenen Legierungen aus 97,8% Cu und 2,2% Al war es möglich, sehr große Metallkristalle zu erhalten, die, wie eine nähere Unters. zeigte, vollkommen homogen waren. Aus einem derartigen Kristall wurde ein Proberstäbchen hergestellt, das durch einen Druck von 600 kg parallel zu seiner Achse deformiert wurde, wodurch an den Breitseiten Gleitstreifen (slip-bands) auftraten. Nach der Deformation wurde das Proberstäbchen 3 Stdn. auf 800° erhitzt, wodurch ein Zerfall in viele

kleine Teile bewirkt wurde. Die Anzahl der so entstandenen Teile scheint von der Größe des bei der Deformation angewendeten Druckes abzuhängen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 320—23. [27/1.*]) MEYER.

E. H. Amagat, *Über den inneren Druck in Flüssigkeiten*. Ausführliche Zusammenfassung früherer Veröffentlichungen. Es wird der innere Druck $\pi = \left(T \frac{dp}{dT} - p \right) dv$ u. die Funktion $\pi = \frac{p_0 v_0}{v} - p$ untersucht (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 1135; C. 1909. II. 673) u. gezeigt, daß die intramolekulare Anziehung umgekehrt proportional der vierten Potenz des Abstandes ist. Ferner wird der absolute Nullpunkt durch Unters. der Funktion π bestimmt (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 851—57; C. 1912. I. 109) und die Variabilität des Spannungs-koeffizienten (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 909—15; C. 1912. I. 1806) untersucht. (Ann. Chim. et Phys. [8] 28. 5—48. Januar.) MEYER.

Cl. Schaefer und G. Frankenberg, *Über den Einfluß der Temperatur auf die turbulente Strömung*. Die Veröffentlichung von SORKAU (Physikal. Ztschr. 13. 805; C. 1912. II. 1175) über diesen Gegenstand veranlaßt Vf. zu Bemerkungen über die Berechnungsweise seiner Verss. Nach SORKAU existiert für die Turbulenz I eine universelle Temperaturabhängigkeit, für die Turbulenz II und III Unabhängigkeit von der Temp. Die Vf. zeigen durch eine Dimensionsbestrahlung in Verb. mit den hydrodynamischen Gleichungen, daß die Temperaturabhängigkeit von I nicht universell sein kann, und daß die Änderungen der Konstanten bei II und III mit der Temp. in entgegengesetztem Sinne erfolgen wie bei I. In der Tat stellen die von diesem Gesichtspunkt aus entwickelten Formeln die Verss. von SORKAU besser dar, als die von ihm selbst angegebenen. Die nach SORKAU auffallende Temperaturabhängigkeit des Übergangspunktes von Turbulenz I zu II ist nach den hydrodynamischen Gleichungen notwendig. (Physikal. Ztschr. 14. 89—93. 1/2. 1913. [22/12. 1912.] Breslau. Physikal. Inst. d. Univ.) BYK.

Gustav Mie, *Bemerkungen zu der Arbeit des Herrn W. Sorkau über die Turbulenzreibung* (vgl. vorst. Ref.). Vf. bemängelt die Anwendung der Methode der kleinsten Quadrate zur Mittelwertbildung in einem Strömungsgebiet, wo Abweichungen nicht durch zufällige Fehler, sondern durch reelle Schwankungen des Strömungszustandes bedingt sein können. Er findet durch Rechnung, daß der nach Art eines starren Stabes durch die Röhre hindurchschießende Flüssigkeitsfaden für alle Fl. den gleichen Durchmesser hat. Er beträgt 0,35 mm; der Durchmesser der Capillare von SORKAU war 0,423 mm. Die Konstante, die die Beziehung zwischen Druck und Ausflußzeit charakterisiert, läßt sich durch die D. und Zähigkeit der Fl. ausdrücken, wie SCHAEFER u. FRANKENBERG (vgl. vorst. Ref.) für Äthylacetat bei verschiedenen Tempp. gezeigt haben, und wie es Vf. jetzt für eine feste Temp. bei den drei Fl. Äthylacetat, Chlf., Aceton zeigt. Das ganze Gebiet Druck-Ausflußzeit läßt sich zwar nicht durch die gleiche Konstante darstellen, wohl aber das Ende der Kurve der turbulenten Strömung. (Physikal. Ztschr. 14. 93—95. 1/2. [2/1.] Greifswald. Physik. Inst. d. Univ.) BYK.

Carl Benedicks, *Zur Theorie der elektrischen Kolloidsynthese*. Vf. diskutiert die Arbeit von KUTSCHEROW jun. (S. 3) u. sucht zu zeigen, daß die Erscheinungen bei der *elektrischen Metallzerstäubung*, auch die von KUTSCHEROW mitgeteilten Messungen, sehr einfach rein thermisch erklärt werden können. Die elektrisch zugeführte Energie bewirkt nach mkr. Beobachtungen des Vfs. (Arkiv för Mat., Astron. och Fysik Stockholm 8. Nr. 7; Jernkontorets Annaler 1912. 80; Intern. Kongr.

Materialprüf. New York 1912), wenn kräftig genug, Vergasung und Schmelzung, wobei totale Schmelzwärme und Wärmeleitungsvermögen (neben Verdampfungswärme, Viscosität und Capillarität) die dominierenden Faktoren sind. Wenn die elektrisch zugeführte Energie genügend schwach ist, bewirkt sie (infolge der Wärmeableitung) nur Vergasung, wobei aus dem Gas Kondensationskügelchen entstehen, die im Durchschnitt kleiner als im vorigen Fall sind; dominierenden Einfluß übt hier die totale Vergasungswärme, wobei stöchiometrische Beziehungen wahrscheinlich sind. Da so das Vorkommen stöchiometrischer Beziehungen zwanglos nach der rein physikalischen Theorie erklärt werden kann, so ist für die Annahme chemischer Kräfte bei den *elektrischen Zerstäubungserscheinungen* vorläufig kein Grund vorhanden. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 11. 263—68. Dez. [16/11.] 1912. Stockholm. Physik. Inst. der Univ.) GROSCHUFF.

Wolfgang Ostwald, *Über die theoretische Möglichkeit einer Chromo-Ultramikroskopie*. Bei der Beurteilung amikroskopischer Ultrabilder muß scharf zwischen optischer u. Dimensions-Amikroskopie unterschieden werden. Wahrscheinlich sind viele solvatisierte Emulsoide nur optisch, nicht aber wirklich amikroskopisch. Neben zu dichter Lagerung der Teilchen kann der Mangel einer genügend großen Brechungs-differenz zwischen disperser Phase u. Dispersionsmittel die optische Differenzierung unmöglich machen. Theoretisch besteht die Möglichkeit, durch geeignete Wahl einer monochromatischen Beleuchtung den Brechungsunterschied zu vergrößern, da die Größe des Brechungsunterschiedes mit der Wellenlänge des Lichtes variieren muß. Hierfür sprechen auch verschiedene Beobachtungen, nach denen die Schärfe mkr. und ultramkr. Bilder bei monochromatischem Licht größer als bei weißem ist. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 11. 290—94. Dezember 1912. Leipzig.) GROSCHUFF.

A. Berthoud, *Theorie über die Bildung der Flächen eines Krystalls*. Die makroskopischen Krystalle eines Stoffes besitzen an allen Flächen dieselbe Löslichkeit u. dieselbe Stabilität, welches auch ihre Form ist. Im Gegensatz zu der Theorie CURIES darf man der Oberflächenenergie bei der Wahl der Krystallform keine erhebliche Beteiligung zuschreiben. Die Hypothese von NOYES-NERNST über die Auflösungs-geschwindigkeit fester Stoffe verträgt sich nicht mit den verschiedenen Geschwindigkeiten bei der Krystallisation oder bei der Auflösung in ihrer Abhängigkeit von der Natur der Krystallfläche. Vielmehr muß man die verschiedenen *Krystallisationsgeschwindigkeiten* einer spezifischen Wrkg. der Flächen zuschreiben, die von der Struktur abhängt, aber mit ihrer Stabilität nicht notwendig in Beziehung steht. Die Erscheinungen, die man beim Wachsen und beim Auflösen von Krystallen beobachtet, lassen sich durch die Annahme erklären, daß die Geschwindigkeit, mit welcher sich das Gleichgewicht zwischen einer Krystallfläche und der Lsg. einzustellen sucht, proportional ist dem Unterschiede zwischen der Konzentration der gesättigten Lsg. u. der Konzentration der Lsg., die mit dem Krystall in unmittelbarer Berührung steht. (Journ de Chim physique 10. 624—35. 31/12. [Februar.] 1912. Neuchâtel, Lab. für physikal. Chemie an der Universität.) MEYER.

A. Leduc, *Das Guldbergsche Gesetz und die korrespondierenden Zustände*. A. BOUTARIC (S. 207) hatte das GULDBERGSche Gesetz in der Form angewendet, daß die Siedetemp. verschiedener Fl. unter normalem Druck miteinander korrespondieren. Indessen ist diese Form nicht ganz exakt, da die Drucke hierbei nicht miteinander korrespondieren. Es wird daher folgende Änderung vorgeschlagen: Die Siedetemp. verschiedener Fl. unter gleichen reduzierten Drucken korrespondieren miteinander. Es wird für eine Anzahl von Stoffen das Verhältnis der absol.

Siedetemp. T für den reduzierten Druck $\frac{1}{76}$ zur kritischen Temp. Θ berechnet und im Mittel zu 0,6 gefunden. Eine Ausnahme bilden die Alkohole mit dem Werte $\frac{T}{\Theta} = 0,66 - 0,67$. Für CO_2 u. W. wurde 0,63 berechnet. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 65—66. [6/1.*]) MEYER.

F. Löwe, *Das Wasserinterferometer*. Vf. gibt eine Beschreibung seines Interferometers (Physikal. Ztschr. 11. 1047; C. 1911. I. 54; vgl. auch MARC, Chem.-Ztg. 36. 537; C. 1912. II. 473). (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 11. 226—30. November [23/10.] 1912. Jena.) GROSCHUFF.

Robert Marc, *Über Adsorption und gesättigte Oberflächen*. (Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 75. 710; 76. 58; C. 1911. I. 778. 1341; ferner S. 4 u. LOEWE, vorsteh. Ref.) Vf. untersuchte Adsorption verschiedener (meist organischer) Stoffe an *Barium-sulfat*, *Barium-, Strontium-, Calciumcarbonat* (Calcit, isländischem Doppelspat), *Harnsäure*, *Bleicarbonat*, *Bleisulfat* mit dem Interferometer von LOEWE. An kristallinen Stoffen lassen sich im allgemeinen Kolloide leicht, Krystalloide nur äußerst wenig adsorbieren. Krystalloide werden jedoch adsorbiert, wenn sie imstande sind, mit dem Adsorbens eine mehr oder weniger ausgesprochene feste Lsg. zu bilden. So adsorbiert BaCO_3 , KNO_3 , dagegen NaNO_3 nicht merklich; umgekehrt adsorbiert rhomboedrisches CaCO_3 , NaNO_3 erheblich u. KNO_3 nicht.

Hinsichtlich der Adsorptionsisothermen lassen sich drei Typen unterscheiden. Der eine zeigt eine stärkere Krümmung der Isotherme als der Exponentialformel entspricht und erreicht den Sättigungswert scheinbar ganz kontinuierlich, während der Exponent von Anfang an stetig bis Null abnimmt; die Formel von SCHMIDT (Ztschr. f. physik. Ch. 74. 689; C. 1911. I. 111) läßt sich auf die Kurven mit genügender Genauigkeit anwenden. Der zweite Typus zeigt mit der Exponentialformel eine vorzügliche Übereinstimmung; der Exponent bleibt bis zu hohen Konzentrationen konstant, um dann ziemlich unvermittelt zum Nullwert überzugehen. Der dritte Typus (wahrscheinlich nur eine Unterart des zweiten) zeigte bei niedrigen Konzentrationen eine erhebliche Adsorbierbarkeit (steil ansteigende Isotherme), um dann bereits bei außerordentlich niedrigen Konzentrationen in der Lsg. in den Sättigungszustand überzugehen. Im wesentlichen ist die Natur des adsorbierten Stoffes für den Typus der Isotherme entscheidend. Wenn die Sättigungswerte an einem bestimmten Adsorbens für verschiedene adsorbierte Stoffe sich verhalten wie $a : b : c \dots$, so verhalten sie sich auch an einem anderen Adsorbens wie $a : b : c \dots$

Die Formel von ARRHENIUS für die Adsorptionsisotherme gilt mit guter Annäherung bei Typus 1. Bei Typus 2 gilt sie nur in einiger Entfernung vom Sättigungspunkt, bei Typus 3 kaum mehr. Vf. nimmt an, daß sich auf die Form der Isotherme verschiedene Einflüsse geltend machen, und daß die Beziehung von ARRHENIUS einen idealen Grenzfall darstellt, der nur dann eintritt, wenn in der adsorbierten Schicht die Moleküle des adsorbierten Stoffes keine engere Molekülverb. eingehen, und die theoretisch notwendige Änderung des adsorbierenden Mediums mit der Adsorption (B. fester Lsg. in der adsorbierenden Grenzfläche) auf die Grenzflächenspannung nicht erheblich ist.

Die gesättigten Oberflächen u. die zwischen den Sättigungswerten bestehenden quantitativen Beziehungen sind besonders für das quantitative Studium der Giftwrkg. (sowohl organische als Katalysatorgifte), sowie der Wrkg. kolloider Zusätze auf elektrolytisch abgeschiedene Metalle. (Ztschr. f. physik. Ch. 81. 641—94. 8/1. 1913. [5/9. 1912.] Jena, Mineral. Inst. der Univ.) GROSCHUFF.

Emil Hatschek, *Die Existenz und wahrscheinliche Dicke von Adsorptionshüllen auf Suspensoidteilchen*. (Vgl. Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 7. 81. 301;

8. 34; C. 1910. II. 1268; 1911. I. 612. 946.) Ist die Dicke der Adsorptionshülle eines suspendierten Teilchens konstant, so muß theoretisch das wirksame (scheinbare) Gesamtvolumen durch Verminderung des Teilchendurchmessers zunehmen. Durch Messung von Eigenschaften, die von dem „wirksamen“ Volumen der dispersen Phase abhängig sind, muß sich dies nachprüfen lassen. Bei höher dispersen Systemen nimmt die innere Reibung mit dem Gehalt an disperser Phase stärker als linear zu und steigt bei gleichem Gehalt mit dem Dispersitätsgrad. Vf. zeigt dies an Messungen von SVEN ODÉN (S. 94) u. berechnet die Dicke der Adsorptionshülle zu $0,87 \mu\mu$. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 11. 280—84. Dezember. [30/11.] 1912. London.) GROSCHUFF.

Emil Hatschek, *Die Zusammensetzung der dispersen Phase von Emulsoiden*. (Vg. vorst. Ref.) Aus der vom Vf. früher (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 8. 34; C. 1911. I. 946) gegebenen Formel läßt sich bei bekannter innerer Reibung das Verhältnis der Phasen in einem gegebenen Emulsoid berechnen, und die Funktion, welche die „gelöste“ Menge mit dem Phasenverhältnis verbindet, ermitteln. Das Volumen der dispersen Phase muß bei konstanter Temp. ein konstantes Vielfaches der gelösten Menge, d. h. aus gelöster Substanz und Dispersionsmittel zusammengesetzt, sein. Vf. zeigt dies an Verss. von BOTTAZZI und d'ERRICO (vgl. Wo. OSTWALD, Grundriß [3. Aufl.] 183) mit Glykogensol u. von CHICK u. MARTIN (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 11. 102; C. 1912. II. 2113) mit Kaseinsol. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 11. 284—86. Dez. 1912. London.) GROSCHUFF.

P. Vaillant, *Über ein Verfahren zur Bestimmung großer polarisierbarer Widerstände und seine Anwendung zur Messung des Widerstandes von Blasen in einer Flüssigkeit*. Der elektrische Widerstand einer Flüssigkeitssäule, die sich in einer zylindrischen Röhre befindet, nimmt zu, wenn sich in der Fl. Blasen befinden. Indessen wächst der Widerstand nicht bis ins Unendliche, wenn auch die Blasen die Rohrwände vollständig berühren, da auf den Wandungen der Röhre stets eine dünne Flüssigkeitsschicht von der sehr geringen Dicke ε zurückbleibt, die dann die Leitung des elektrischen Stromes vermittelt. Ist eine zylindrische Röhre von der Länge L u. dem Radius r vollständig mit einer Fl. vom spezifischen Widerstande ρ angefüllt, so ist der Widerstand dieser Röhre $R_2 = \frac{\rho}{\pi} \cdot \frac{L}{r^2}$. Befindet sich in der Flüssigkeit eine Blase von der Länge l , so ist der Widerstand jetzt $R_1 = \frac{\rho}{\pi} \left(\frac{L-l}{r^2} + \frac{l-2r}{2r\varepsilon} + \frac{2}{\sqrt{2r\varepsilon}} \right)$. Daraus ergibt sich die Dicke ε der adhärierenden Schicht zu $\varepsilon = \frac{r(l-2r)}{2L \left(\frac{R_1}{R_2} - 1 \right) + l}$.

Da ε sehr klein, u. der Widerstand bei vielen Elektrolytlsgg. polarisierbar ist, so wird zu seiner Messung die Anwendung von Wechselstrom und Quadrantelektrometer vorgeschlagen. Bei destilliertem W. ergab sich ε unabhängig von der Länge der Luftblase im Mittel zu $9,18 \mu$. Bei ZnSO_4 -Lsgg. erwies sich ε von der Konzentration abhängig u. betrug bei einer 1-n. Lsg. $1,19 \mu$, bei einer 10^{-2} -n. Lsg. $1,90 \mu$, und bei einer 10^{-4} n. Lsg. $2,98 \mu$. Indessen stimmen diese Zahlen für ε nicht überein mit denen, die man durch direkte Wägung der an den Röhrenwänden zurückbleibenden Flüssigkeitsmengen erhält, und die im Durchschnitt den Wert $8,88 \mu$, unabhängig von der Konzentration der Lsg., in guter Übereinstimmung mit den Werten für reines W. ergeben. Man muß demnach schließen, daß die Salzkonzentration in diesen adhärierenden Schichten eine andere, u. zwar geringere als im Innern der Lsg. ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 307—10. [27/1.*].) MEYER.

Ernst Cohen, *Der Einfluß hohen Druckes auf die Gültigkeit des ersten Faraday'schen Gesetzes*. Durch sorgfältige Verss., deren Beschreibung später mitgeteilt werden soll, wurde festgestellt, daß bis zu Drucken von 1500 Atm. das elektrochemische Äquivalent des Silbers um nicht mehr als 1 auf 17000 verändert wird. (Ztschr. f. Elektrochem. 19. 132—33. 1/2. 1913. [2/12. 1912.] Utrecht, VAN'T HOFF Lab.) SACKUR.

J. Fischler, *Über molekulare Leitfähigkeit und innere Reibung in Gemischen von Methylalkohol, bezw. Aceton mit Benzol und Nitrobenzol*. Bei den zahlreichen Verss. von JONES und seinen Mitarbeitern über die Leitfähigkeit etc. von Lösungsmittelgemischen wurden stets Fl. mit relativ großer D.E. benutzt. Es erschien interessant, auch solche Mischungen zu studieren, bei welchen eine Komponente eine große, die andere eine kleine D.E. besitzt. Zu diesem Zwecke wurden Lösungsmittelgemische von Methylalkohol, bezw. Aceton mit Benzol und Nitrobenzol untersucht. Als gelöste Salze dienten *Kaliumjodid* und *Lithiumbromid*, und es wurden Leitfähigkeiten u. Viscositäten der verschiedenen Verdünnungen nach den üblichen Methoden bestimmt. Die Resultate werden in Tabellen und Kurven mitgeteilt.

Aus den Leitfähigkeitswerten konnte, wenn auch mit einiger Unsicherheit das Grenzleitvermögen λ_{∞} berechnet werden. Das Prod. $\lambda_{\infty} \cdot \eta$ soll nach WALDEN für alle Stoffe den konstanten Wert 0,7 besitzen. Dies stimmt auch für die unters. Lsgg., mit Ausnahme derjenigen Lösungsgemische, die viel Bzl. enthalten. Die WALDENSche Regel kann aber ihrer Ableitung nach nur für solche Lsgg. gelten, in denen keine Veränderung der Komplexgröße eintritt. Offenbar wächst also mit wachsendem Benzolgehalt die Komplexität der Lsgg. Nach einer weiteren Regel von WALDEN muß ein und derselbe Elektrolyt in verschiedenen Mischungen zweier Fl., die gleiche DE. besitzen, bei allen Verdünnungen den gleichen Dissoziationsgrad besitzen. Dies stimmt für die Lsgg. des KJ in den Methylalkohol-Nitrobenzolgemischen, aber nicht für LiBr. Offenbar ist das LiBr in höherem Maße zur Komplexbildung geneigt, als das KJ. (Ztschr. f. Elektrochem. 19. 126—32. 1/2. 1913. [21/11. 1912.] Krakau. Physik.-chem. Inst.) SACKUR.

H. B. Keene, *Eine Bestimmung der Strahlungskonstante*. Der Vf. fand für σ den Mittelwert $5,89 \times 10^{-6}$ Erg/Sec.cm².Grad⁴. (Proc. Royal Soc. London, Serie A. 88. 49—60. 29/1. 1913 [5/12.* 1912]. Birmingham. Univ.) BUDGE.

J. Kunz, *Theoretische Bestimmung der Veränderlichkeit der Masse des Elektrons mit der Geschwindigkeit*. Vf. leitet die Formel der Relativtheorie mit Hilfe eines quasimechanischen Ansatzes, der dem freien elektrischen Felde M. zuschreibt, noch einmal ab. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 35. 28—39. 15/1. 1913 [23/9. 1912]. Urbana. Physikal. Lab. der Univ. von Illinois.) BYK.

Pietro Senepa, *Über die thermomagnetischen Kräfte der Metalle*. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 35. 57—63. — C. 1912. II. 1178.) BYK.

G. Vallauri, *Zur Weißschen Theorie der Hysteresis der ferromagnetischen Substanzen*. Die von WEISZ (Physikal. Ztschr. 9. 358; C. 1908. II. 6) für umkehrbare Prozesse gegebene Theorie des Ferromagnetismus hat J. KUNZ (Physikal. Ztschr. 13. 591; C. 1912. II. 894) zur Berechnung von Hysteresisarbeiten zwar benutzt; doch ist seine Ableitung u. Formel nach dem Vf. fehlerhaft. Er ersetzt sie durch eine andere, die einen besseren Anschluß an die Verss. von EWING ergibt. Im Intervall der magnetisierenden Feldstärken $H = 3$ bis $H = 75$ ist die durchschnittliche Annäherung 4,6%. (Physikal. Ztschr. 14. 118—20. 1/2. 1913 [5/12. 1912]. Neapel. Elektrotechn. Inst.) BYK.

Paul Pascal, *Bemerkungen über die Additivität des Diamagnetismus in Verbindungen*. Aus dem spezifischen Magnetisierungskoeffizienten des W., $-7,2 \cdot 10^{-7}$, läßt sich der absol. Wert der atomistischen Magnetisierungskoeffizienten der Elemente in organischer Bindung berechnen, für welche man bis jetzt nur relative Bestst. besitzt. Die Erlangung dieser absol. Werte ermöglicht ferner deren Vergleich mit den direkt an den freien Elementen bestimmten atomistischen Magnetisierungskoeffizienten und zeigt, bis zu welchem Punkte die diamagnetischen Eigenschaften in Verbb. erhalten bleiben. Die Bestst. ergaben zunächst, daß bei den in einfacher organischer Bindung befindlichen Metalloiden (H, B, C, S, Cl, Br, J) das Gesetz der Additivität in außerordentlich eindeutiger Weise seine Bestätigung findet. Bei dem Vers., diese Resultate auf die Organometallverbb. auszudehnen, stellte sich weiter heraus, daß der atomistische Magnetisierungskoeffizient eines diamagnetischen Metalles keinen konstanten Wert besitzt, sondern in dem Maße abnimmt, wie das Mol.-Gew. der organischen Verb. wächst. Die u. a. beim $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$ und $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ erhaltenen absol. Werte bewegen sich einem Grenzwert zu, der fast genau mit dem atomistischen Magnetisierungskoeffizienten des Hg und Sn selbst zusammenfällt. Wenn diese Resultate verallgemeinert werden können, so wäre dadurch ein bequemer Weg zur Best. des Magnetisierungskoeffizienten eines diamagnetischen Elementes gegeben. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 323—25. [27/1.*].) DÜSTERBEHN.

E. Bouty, *Die dielektrische Polarisation der Wand und die Messungen der dielektrischen Kohäsion; die Stromverzögerung*. Mit Hilfe der empirischen Formel $B = 1,165 b + 6$ konnte der Vf. (vgl. S. 493) die in einem Glasballon von 3 cm Durchmesser gefundene scheinbare dielektrische Kohäsion B eines seltenen Gases in Beziehung zur normalen Kohäsion b bringen. Bei den gewöhnlichen Gasen, deren Kohäsion sehr groß ist, kann der Ausdruck für B auf das erste Glied reduziert werden; daß $B > b$ ist, erklärt sich in diesem Falle durch die Wrkg. der dielektrischen Polarisation der Glaswand. Für das Neon und andere seltene Gase mit kleiner dielektrischer Kohäsion ist diese Erklärung nicht zulässig; über einen anderen Deutungsvers. siehe im Original! (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 25—28. [6/1.*].) BUGGE.

J. de Boissoudy, *Über das Gleichgewicht eines Gases im Zustande binärer Dissoziation*. Für ein binär dissociierendes Gas vom Dissoziationsgrade x und dem Molekularvolumen v gilt nach dem Massenwirkungsgesetz die Gleichung

$\frac{x^2}{v(1-x)} = A$, wo A , die Dissoziationskonstante, eine Funktion der Temp. ist.

Nach VAN'T HOFF ist $d \ln A = \frac{U}{R T^2} \cdot dT$, wenn U die bei der Dissoziation eines Mols absorbierte Energiemenge ist. Nun läßt sich U aus der Beziehung:

$$\frac{dU}{dT} = 2C_1 - C_2$$

theoretisch bestimmen, wenn C_1 u. C_2 die spezifischen Wärmen der dissoziierten u. der nichtdissoziierten Gasmolekeln bei konstantem Volumen sind. Hieraus folgt

dann $\frac{dU}{dT} = 3R$ und $U = 3RT + \chi$. Dann ergibt sich weiter:

$$\ln A = 3 \ln T - \frac{\chi}{RT} + \text{konst.}$$

u. schließlich $\frac{x^2}{v(1-x)} = M \cdot T^3 \cdot e^{-\frac{\chi}{RT}}$, wo M eine Konstante ist.

Diese Gleichung kann auch auf Grund der früher entwickelten Annahmen (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 704—6; C. 1912. II. 2012) entwickelt werden und lautet dann $\frac{x^2}{v(1-x)} = \frac{k}{G} \cdot T^3 \cdot e^{-\frac{x}{RT}}$, wo k eine Konstante u. θ die mittlere Zeit ist, nach deren Verlauf die Rotationsgeschwindigkeit der binären Molekel eine plötzliche Änderung erfährt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 61—64. [6/1.*].)

MEYER.

Hans Schmidt, *Über das Leuchten und die ionisierende Wirkung inaktiver, mit Phosphordampf gesättigter Gase*. Vf. verdrängt die Luft über Phosphorwasseremulsionen oder gesättigten P-Mandelölsagg. durch verschiedene indifferente Gase. Dabei tritt in der Flasche, in der sich der P befindet, ein Leuchten ein, das in dem Maß verschwindet, als die Luft herausgedrängt wird. Dann erscheint das Leuchten an der Austrittsstelle des Gasstromes in die Luft. Dies gilt für H_2 , CO_2 , N_2O und auch für reines O_2 . Bei Leuchtgas hört das Leuchten in der Flasche viel früher auf, als die Luft vollständig verdrängt ist. Während die reinen Gase eine kaum merkliche Zerstreung in einem ELSTER-GEITEL'schen Elektroskop ergaben, stieg diese nach Passieren von P bei Anwendung von Luft zu gut meßbaren Werten und erreichte bei den mit P-Dampf gesättigten inaktiven Gasen sehr hohe Werte. (Physikal. Ztschr. 14. 120—23. 1/2. 1913. [15/12. 1912.] Freiburg i. B. Pharmakolog. Inst. d. Univ.)

BYK.

S. J. Plimpton, *Die Wiedervereinigung der von Röntgenstrahlen erzeugten Ionen*. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 35. 39—53. Januar 1913 [August 1912]. — C. 1913. I. 681.)

BUGGE.

Herbert E. Jves, *Neue Fortschritte unserer Kenntnisse über kaltes Licht*. Zusammenfassende Darst. der Fortschritte im Gebiete der *Fluorescenz*, *Phosphorescenz*, *Elektroluminescenz*, *Chemiluminescenz* und der *Luminescenz lebender Wesen*. (Journ. of Physical Chem. 17. 26—32. Januar. [Achter Internationaler Kongreß für angewandte Chemie, New-York, September 1912*].)

MEYER.

Herbert E. Jves, *Der gegenwärtige Stand der Farbenphotographie*. Zusammenfassender Bericht über die verschiedenen Methoden der Farbenphotographie. (Journ. of Physical Chem. 17. 41—46. Januar. [Achter Internationaler Kongreß für angewandte Chemie, New-York, September 1912*].)

MEYER.

Lüppo-Cramer, *Kolloidchemie und Photographie*. (Forts. von S. 5.) XVII. *Kolloides Silber in Bromsilbergelatine*. Vf. teilt eine Wiederholung verschiedener Verss. über die *Einw. von Wasserstoffsuperoxyd auf Bromsilbergelatine* unter abgeänderten Bedingungen mit, aus denen sich die ausschlaggebende Bedeutung reduzierter Silberkeime bei dieser Rk. ergibt. Interessenten müssen für die Einzelheiten auf das Original verwiesen werden.

XVIII. *Über die quantitativen und topographischen Verhältnisse beim latenten Bilde und die Reaktionen der Keimbloßlegung*. Gegenüber BANCROFT (VIII. Int. Kongreß f. angew. Chemie 20. 51; Brit. Journ. of Phot. 1912. 51) betont Vf., daß man aus dem Verh. synthetischer Photobromide gegenüber den Entwicklern in quantitativer Beziehung für das Lichtbild nichts folgern kann, da die Verteilung und wohl auch der Dispersionsgrad des Ag in beiden Fällen wesentlich verschieden sind.

Im Gegensatz zu der verzögernden Wrkg. der Bromide im Entwickler können Jodide nach LAINER u. v. HÜBL unter gewissen Bedingungen eine Beschleunigung ausüben. Durch die Jodionen wird der Entwickler dabei nicht beeinflusst, sondern

das latente Bild selbst erfährt eine Veränderung, die ihrerseits zu einer Beschleunigung der Entwicklung führt. Bei physikalischer Entwicklung, besonders wenn man das latente Bild zunächst von dem l. Anteil des Ag befreit, tritt diese Rk. besonders ausgeprägt auf. Ähnlich, wenn auch in schwächerem Maße, wirkt eine Behandlung des latenten AgCl-Bildes mit BrK-Lsg. Analoge Rkk., wie das latente Bild, zeigen auch die synthetisch hergestellten Photohaloide. Durch die Umwandlung des die Ag-Keime fest umschließenden AgBr in AgJ (resp. das AgCl in AgBr) tritt nach Ansicht des Vf. eine Art Lockerung des Gefüges zwischen AgBr und Ag ein, wodurch die Keime (bezw. andere Oberflächenteile derselben) bloßgelegt, u. dadurch der Entwicklung zugänglich gemacht werden. Durch solche „Reaktionen der Keimbloßlegung“ verliert der sonst gegen Oxydationsmittel beständige Teil des latenten Bildes seine Widerstandsfähigkeit. Ähnlich wie die Jodide wirken unter gewissen Umständen auch Ferrocyanokalium, Thiosulfid, Rhodanid, NH_3 . Die Wrkg. der Keimbloßlegung zeigt die Wichtigkeit der topographischen Verteilung des Ag für die photographischen Erscheinungen. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 11. 272—74. Dez. [5/11.] 1912; 12. 42—45. Jan. 1913. [12/12. 1912]. Frankfurt a. M., Wiss. Lab. der Dr. C. SCHLEUSSNER A.-G.)

GROSCHUFF.

Victor Henri und René Wurmser, *Das Gesetz der photochemischen Elementarabsorption*. Nach dem Gesetz der photochemischen Absorption von GROTHUS ist die *photochemische Suszeptibilität* (d. h. die mehr oder weniger große Empfindlichkeit einer Substanz gegen Strahlen verschiedener Wellenlänge) proportional der Absorption. Die Vf. untersuchten die Gültigkeit dieses Gesetzes für verschiedene organische Verbb. Beim *Aceton* zeigt die Absorptionskurve ein Maximum für λ 2650; bei derselben Wellenlänge geht auch die photochemische Suszeptibilität durch ein Maximum. Ebenso wächst beim *Äthylacetat* mit abnehmender Wellenlänge sowohl die Absorption, als auch die photochemische Suszeptibilität. Beim *Acetaldehyd* liegt ein Maximum der Absorption bei λ 2775; dann nimmt die Absorption ab, geht durch ein Minimum und nimmt für die Strahlen im äußersten Ultraviolett immer mehr zu. Die photochemische Suszeptibilität geht durch ein Maximum, das mit dem Absorptionsmaximum zusammenfällt; für die sehr kurzwelligeren ultravioletten Strahlen ist sie aber sehr schwach, während die Absorption sehr stark ist. Das photochemische Absorptionsgesetz findet hier also keine Anwendung. Man kann den Mangel an Übereinstimmung zwischen Absorptions- und Suszeptibilitätskurve folgendermaßen erklären. Aus früheren Unterss. hat sich ergeben, daß beim Acetaldehyd die Absorptionsbande λ 2775 der Gruppe $-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$ entspricht, während die Absorption im äußersten Ultraviolett für die Gruppe CH_3 charakteristisch ist. Da nun die von den ultravioletten Strahlen in Ggw. von W. hervorgerufene chemische Rk. die Aldehydgruppe $-\text{COH}$ betrifft, so ist nur die auf diese Gruppe zurückzuführende Absorption für die photochemische Rk. von Bedeutung. Die Absorption der äußersten ultravioletten Strahlen kommt nur für die Rkk. an der CH_3 -Gruppe in Betracht. Die photochemische Suszeptibilität eines Körpers hängt also nur von dem Teil des Absorptionsspektrums ab, welcher denselben Molekülgruppen entspricht, die an der Rk. beteiligt sind. Von den Strahlen, die ein Körper absorbiert, ist demnach nur ein Teil photochemisch aktiv, während ein anderer nur in Wärme umgewandelt wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 230—33. [20/1.*].)

BUGGE.

A. Perot, *Über einige Besonderheiten der Geschwindigkeiten der leuchtenden Zentren in Wasserstoffröhren*. (Vgl. S. 769.) In früheren Abhandlungen war gezeigt worden, daß sich die leuchtenden Zentren in einer Wasserstoffröhre von der

Kathode zur Anode mit einer Geschwindigkeit bewegen, die mittels des DOPPLER-FIZEAUSchen Effektes in bezug auf den roten Lichtstrahl von 6563 Angström gemessen wurde, und die vom Gasdrucke, von der Stromintensität u. vom Capillarendurchmesser abhängt. Innerhalb gewisser Druckgrenzen vermag die Röhre in verschiedener Weise zu funktionieren, indem darin Schichtungen auftreten oder nicht. Im ersten Falle ist die beobachtete Geschwindigkeit der Lichtzentren größer. Es wurde nun versucht, die Geschwindigkeit in den verschiedenen Regionen der Schichten festzustellen. In den leuchtenden Partien der Schichten wurde sie viel größer gefunden als in den dunklen. Bei einem Drucke von 2,2 mm, einer Stromstärke von 100 Milliampères und bei einem Capillarendurchmesser von 4,5 mm war die Geschwindigkeit in den hellsten Teilen 942 m, in den dunklen nur 837 m. Bei einem Drucke von 3,3 mm waren die Zahlen 625 m und 379 m.

Bezieht man die Messungen nicht wie bisher auf den roten Strahl C, sondern auf F (4861,3 Angström), so erhält man für die Geschwindigkeiten unter denselben Bedingungen andere Werte, deren Verhältnis zu den ersten aber konstant 1,6 ist. An der Hand einer früheren Unters. von A. PEROT u. J. BOSLER (C. r. d. l'Acad. des sciences 151. 216—18; C. 1910. II. 775) wird dies dadurch erklärt, daß die Geschwindigkeit dem Quadrate der Wellenlänge ungefähr umgekehrt proportional ist, und es ist $\left(\frac{6563}{4861}\right)^2 = 1,8$, also angenähert gleich dem gefundenen Werte 1,6. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 310—12. [27/1.*]) MEYER.

Marcel Boll, *Messung der Energie der ultravioletten Strahlen einer Quecksilberbogenlampe unter verschiedenen Bedingungen*. Es war früher (vgl. S. 770) gezeigt worden, daß die Geschwindigkeitskonstante der photochemischen Hydrolyse der Tetrachlorplatinocasserstoffsäure der auffallenden Strahlungsenergie proportional ist. Auf Grund dieser Beziehung kann man die Energie einer ultravioletten Strahlung mit großer Genauigkeit messen. Es wurde nach dieser Methode nun die Abhängigkeit der Lichtemission einer Quecksilberdampf Lampe von der aufgewendeten Energie untersucht. Es ergab sich, daß bei einer Wellenlänge von 2536 Angström die von der Quecksilberlampe ausgesandte Energie eine parabolische Funktion der aufgewendeten elektrischen Energie ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 313—14. [27/1.*]) MEYER.

J. Crosby Chapman, *Ein Vergleich der Spektren der fluoreszierenden Röntgenstrahlungen*. (Vgl. Proc. Royal Soc. London, Serie A. 86. 439; C. 1912. II. 176.) Vf. untersuchte die fluoreszierenden X-Strahlungen, welche von den Elementen der K- u. L-Gruppe unter dem Einfluß bestimmter primärer X-Strahlen emittiert werden. Es ergab sich, daß Strahlungen aus Elementen verschiedener Gruppen, die in Aluminium die gleiche Absorption erfahren, auch in anderen Elementen (Cu, Ag, Pt) in gleicher Weise absorbiert werden. Brom und Wismut emittieren, obwohl sie verschiedenen Gruppen angehören, Strahlungen von gleichem Durchdringungsvermögen, sind also in bezug auf die gesamte Energieabsorption identisch. Die Intensität der im Wolfram und Kupfer produzierten Korpuskularstrahlung und die in Äthylbromid und Nickelcarbonyl resultierende Ionisation sind unabhängig vom Radiator. Die Spektren der Strahlungen aus Elementen der K- u. L-Gruppe sind also ihrer Natur nach identisch. Man kann daher schließen, daß auch der Mechanismus der Erzeugung dieser Strahlungen in beiden Fällen der gleiche ist. (Proc. Royal Soc. London, Serie A. 88. 24—37. 29/1. 1913. [21/11. 1912.]) BUGGE.

H. Clyde Snook, *Die neuere Entwicklung der Radiographie*. Vf. bespricht die Fortschritte auf dem Gebiete der Radiographie (Röntgenapp., Verstärkungsschirme

für Röntgenaufnahmen, App. zur Messung des Durchdringungsvermögens von X-Strahlen, Stereoradiographie etc.). Neu beschrieben wird ein vom Vf. hergestellter „Regulator“ für X-Strahlenröhren, der eine bessere Ausbeute an X-Strahlen bewirken soll. Dieser Regulator ist charakterisiert durch die Verwendung von Helium, das aus einem Uranradiummineral (Bröggerit etc.) willkürlich durch Erhitzen ausgetrieben werden kann, und infolge seiner geringen dielektrischen Kohäsion der Luft vorzuziehen ist. (Journ. Franklin Inst. 175. 1—13. Jan. [16/10.* 1912.] BUGGE.

Hans von Liebig, *Die J. Starksche Fluoreszenztheorie* (vgl. S. 211). Nach STARK ist die Fluoreszenz lediglich eine Eigenschaft des Atoms, aber nicht des Moleküls, also eine physikalische und keine chemische Eigenschaft. Unter Hinweis auf seine früheren Arbeiten (LIEBIGS Ann. 360. 133; C. 1908. I. 2169) sucht der Vf. nachzuweisen, daß dies nicht richtig ist, und daß der Einfluß der Bindungsarten ein sehr wesentlicher ist, ebenso wie auch für die Lichtabsorption. Die von STARK beobachteten vereinzelt Fluoreszenzerscheinungen bei einigen aliphatischen Verbb. können nicht als beweisend angesehen werden, weil es sich nur um sehr labile Atomgruppen in diesen Fällen handelt. Andererseits vermag auch die STARKSche Theorie das Fehlen der Fluoreszenz bei gewissen Verbb., wie Chinon etc. nicht zu erklären. (Ztschr. f. Elektrochemie 19. 117—22. 1/2. 1913. [27/11. 1912.] SACKUR.

J. Stark, *Bogen- und Funkenlinien (ein- und mehrwertige Linien) in den Kanalstrahlen*. Im Spektrum einer Reihe von Elementen kommen zwei Hauptgruppen von Linien, bisher als Bogen- und Funkenlinien unterschieden, vor, die in der Emission durch Kanalstrahlen ein verschiedenes Verhalten zeigen, was die Geschwindigkeitsverteilung der bewegten Intensität und das Verhältnis von ruhender zu bewegter Intensität anbelangt. Aus diesem Verhalten läßt sich folgern, daß die zwei Gruppen von Linien positive Atomionen von verschiedener Wertigkeit (Zahl positiver Ladungsquanten) als Träger haben. (Physikal. Ztschr. 14. 102—9. 1/2. 1913 [15/12. 1912]. Aachen. Physikal. Inst. der Techn. Hochschule.) BYK.

P. Zeeman, *Über die Polarisation, die dem Lichte infolge Durchganges durch den Spalt eines Spektroskops aufgezwungen wird, und über einige aus ihr entstehende Fehler*. (Vgl. Physikal. Ztschr. 13. 177; C. 1912. I. 1533.) Infolge der polarisierenden Wrkg. eines Gitters kann das Verhältnis der beobachteten Intensität der Komponenten eines ZEEMANSchen Triplets erheblich von dem Verhältnis in der Strahlungsquelle abweichen. Vf. zeigt dies durch einen Vers. mit der grünen Hg-Linie, bei welcher durch Verengerung des Spalts die Intensität der mittleren Komponente stärker abnimmt als die der äußeren. Hieraus können bei diffusen Linien auch scheinbare Verschiebungen u. unsymmetrische Trennungen resultieren. Dies ist indes ausgeschlossen bei der vom Vf. (Physikal. Ztschr. 10. 217; C. 1909. I. 1459) aufgefundenen Wellenlängenänderung der Hg-Linie 5791 Angströmeinheiten. (Physikal. Ztschr. 14. 95—97. 1/2. 1913. [4/12. 1912].) BYK.

Arrigo Mazzucchelli, *Nochmals die Formel für den Brechungsindex binärer Gemische*. (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 20. I. 752; C. 1911. II. 341.) Vf. wendet sich gegen die Antikritik von F. SCHWERS (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1912. 55; C. 1912. I. 1356). (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 21. II. 701—7. 17/11. 1912.) BYK.

S. A. Shorter, *Über die Anwendung der Theorie des chemischen Potentials auf die thermodynamische Theorie der Lösungen. — III. Die Wirkung der Schwere auf eine Lösung. Das Potential des gelösten Stoffes. Erweiterung der Theorie*. (Vgl.

Philos. Magazine [6] 23. 483—94; C. 1912. II. 12.) Die Abhandlung ist ausschließlich theoretischen Inhaltes und entzieht sich einer kurzen Wiedergabe. (Philos. Magazine [6] 25. 31—42. Januar 1913. [3/9. 1912.] Univ. Leeds.) MEYER.

W. F. G. Swann, *Bemerkung über die Wärmeleitung in einer Röhre, durch welche ein Gas strömt, und über ihre Beziehung zu den Messungen der spezifischen Wärmen von Gasen.* Die Werte für die spezifischen Wärmen für Luft u. Kohlendioxyd, die Vf. früher (Proc. Royal Soc. London 82. Serie A. 147—49; C. 1909. I. 1921) gefunden hatte, sind von anderen Forschern bestätigt worden, sind aber um ungefähr 2,5% größer als die REGNAULTSchen Werte, die wahrscheinlich durch einen Versuchsfehler entstellt sind. Eine Unters. zeigte, daß die Wärmeleitfähigkeit der Röhren, durch welche das Gas bei den Vers. hindurchstrich, bei strömenden Gasen eine andere ist als bei ruhenden Gasen. (Philos. Magazine [6] 25. 109—15. Januar 1913. [18/10. 1912.] Physikal. Lab. der Univ. Sheffield.) MEYER.

R. Marcelin, *Über den Mechanismus der Verdampfung* (Journ. de Chim. physique 10. 680—90. — C. 1912. I. 1280.) MEYER.

Wm. C. McC. Lewis, *Innerer Druck und latente Wärme von Flüssigkeiten.*

Der früher für den inneren Druck K gegebene Ausdruck $K - l = T \cdot \frac{dK}{dT}$ war von W. SUKHODSKI (Philos. Magazine [6] 23. 955; C. 1912. II. 681) bemängelt worden, da die *latente Verdampfungswärme* l im kritischen Punkte Null wird. Man kann nun aber l auch als *latente Ausdehnungswärme* betrachten, d. h. als die Wärmemenge, welche dem System bei einer isothermen Ausdehnung um 1 cem hinzugeführt werden muß. Die oben erwähnte Gleichung muß dann anders interpretiert werden, während die andere, früher angenommene Gleichung:

$$\frac{1}{K} \cdot \frac{dK}{dT} = \frac{1}{l} \cdot \frac{dl}{dT},$$

fallen gelassen werden kann.

Auf Grund einer Unters. des MATHIAS-CAILLETETSchen Gesetzes vom geradlinigen Durchmesser (Philos. Magazine [6] 24. 415—24; C. 1912. II. 1606) hatte DAVIES die Beziehung $\frac{1}{K} \cdot \frac{dK}{dT} = -\alpha$ abgeleitet, wo α der Ausdehnungskoeffizient ist. Daraus ergibt sich dann mit Hilfe der ersten, oben erwähnten Gleichung die Beziehung $K = \frac{l}{1 + \alpha \cdot T}$. Es werden die Werte des inneren Druckes K für *Benzol, Toluol, Anilin und Cymol* nach diesen und der VAN DER WAALSschen Methode $K = \frac{a}{v^2}$ berechnet und in angenäherter Übereinstimmung gefunden, wobei l als latente Verdampfungswärme eingeführt wurde.

Betrachtet man l als Ausdehnungswärme, so wird $l = T \frac{dp}{dT} = -T \frac{\alpha}{\beta}$, wo α der Ausdehnungs- und β der Kompressibilitätskoeffizient der Fl. ist. Die nach dieser Gleichung berechneten Ausdehnungswärmen für *Äthyläther, Chlf., Kohlenstofftetrachlorid, Schwefelkohlenstoff, Aceton, Quecksilber, Cymol, Xylol, Toluol, Bzl. und Äthylacetat* besitzen dieselbe Größenordnung wie die entsprechenden Verdampfungswärmen. Bei associierten Fll. treten aber erhebliche Abweichungen auf, wie z. B. beim *Methyl-, Äthyl-, n-Propyl und i-Propylalkohol*.

Berechnet man mit den so erhaltenen Werten für die Ausdehnungswärme den

inneren Druck $K = \frac{l}{1 + \alpha T}$, so erhält man Zahlen, die ungefähr doppelt so groß sind, als wenn l die latente Verdampfungswärme bedeutet.

Die Frage nach der wirklichen Bedeutung von l läßt sich vorläufig nicht beantworten. (Philos. Magazine [6] 25. 61—65. Januar Chem. Lab. d. Univ. College. London.)

MEYER.

O. Hauser und A. Klotz, Katalytische Reaktionsbeschleunigung mittels Berylliumverbindungen bei Darstellung von Estern organischer Säuren. Bei der Unters. der Löslichkeit von Berylliumacetat in organischen Lösungsmitteln zeigte sich, daß das Berylliumacetat die Eigenschaft hat, sich mit den verschiedensten organischen Verbh. umzusetzen, was darauf schließen ließ, daß das Berylliumoxyd auch als Kondensationsmittel zu verwenden sei. Dementsprechende Verss. gelangen vorzüglich bei Veresterungen aliphatischer SS. mit Alkoholen. Zunächst wurden Berylliumacetat und Berylliumhydroxyd als Kondensationsmittel verwendet, indem organische SS. u. Alkohole am Rückflußkühler gekocht wurden, wobei eine bedeutende Reaktionsbeschleunigung der Esterbildung festgestellt werden konnte. Das benutzte Berylliumacetat, bezw. -hydroxyd läßt sich aus den Rückständen leicht zu Berylliumoxyd aufarbeiten. Weit praktischer und ausgiebiger ist es jedoch, wenn man anstatt der eben angeführten Methode, ähnlich den Arbeiten von SABATIER, *Berylliumoxyd als Katalysator* verwendet, und die Dämpfe von SS. und Alkoholen über auf 310° erhitztes Berylliumoxyd leitet. Eine Veresterung der Dämpfe ohne Beryllerde findet so gut wie gar nicht statt. — Die Vorteile dieser letzteren Methode mit BeO, auch gegenüber der SABATIERS, beruhen darin, daß man 1. eine bedeutend bessere Ausbeute bekommt, und zwar 70% u. mehr, 2. daß das einmal verwendete BeO durch einfaches Ausglühen immer regenerierungsfähig bleibt, also keinerlei Verluste des Katalysators eintreten, 3. daß man auf diese Art die sonst nur schwer herstellbaren Ester von tertiären Alkoholen und höher molekularen SS. darstellen kann. Es wurden durch diese Methode z. B. folgende bisher unbekannte Ester erhalten: *Tertiärbutyl-n.-nonylsäureester*, Kp. 241°, *Tertiärbutyl-n.-caprylsäureester*, Kp. 231°, *Tertiärämyl-n.-heptylsäureester* (Dimethyläthylcarbinol), Kp. 137°, u. *Tertiärämyl-n.-caprylsäureester*, Kp. 229°. (Chem.-Ztg. 37. 146. 4/2. Technol. Inst. Univ. Berlin.)

BLOCH.

Anorganische Chemie.

Henry Morphy, Der Einfluß des Druckes auf die Oberflächenreibung des Eises. Nach JOLY ist das *Schlittschuhlaufen* nur dadurch möglich, daß sich zwischen dem Eis und dem Schlittschuh infolge des Druckes ein Wasserhäutchen bildet, das das Gleiten bewirkt. Es sollten daher die Koeffizienten der statischen Reibung zwischen einem kleinen Schlitten von bekannter Belastung und Eis von bekannter Temp. bestimmt werden. Die Unterss. wurden in einem besonderen Apparate vorgenommen, in dem der Neigungswinkel des Eises so lange vergrößert wurde, bis Gleiten eintrat. Der Tangens dieses Reibungswinkels ist der gesuchte Reibungskoeffizient. Es ergab sich, daß der Reibungskoeffizient für Eis bei konstanter Temp. je nach dem Drucke des Schlittens zwei Werte haben kann. Bei schwachen Drucken und bis zu einer gut definierten Druckgrenze ist der Reibungskoeffizient ziemlich groß und beträgt $0,36 \pm 0,1$ bei $-5,60^\circ$. Bei größeren Drucken sinkt der Reibungskoeffizient aber plötzlich auf die Hälfte und beträgt nur $0,17 \pm 0,1$. (Philos. Magazine [6] 25. 133 bis 135. Januar 1913 [13/11. 1912]. Physikal. Lab. des Trinity College. Dublin.)

MEYER.

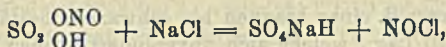
W. S. Gripenberg, *Der Brechungsindex des kristallinen Selens.* (Vorläufige Notiz.) Der Brechungsindex des kristallinen Se ist, wie qualitativ aus Interferenzverss. hervorgeht, der höchste von allen Elementen. (Physikal. Ztschr. 14. 123—24. 1/2. 1913. [18/12. 1912.] Masaby [Finnland].) BYK.

F. Comte, *Über die chemisch-aktive Modifikation des Stickstoffs.* Läßt man eine elektrische Entladung bei Drucken von 1—10 mm durch strömenden Stickstoff gehen, so beobachtet man hinter dem Entladungsraum eine orangefelbe, wolkenartige Lumineszenz, die nach STRUTT (vgl. Proc. Royal Soc. London, Serie A. 85. 219; C. 1911. II. 346) auf der Bldg. einer chemisch-aktiven Modifikation des Stickstoffs beruht. Der Vf. nimmt an, daß der von STRUTT benutzte Stickstoff noch Sauerstoff enthielt, und daß die erwähnte Lumineszenz auf eine Rk. zwischen Sauerstoff und gewöhnlichem Stickstoff zurückzuführen ist. Wird nämlich Bombenstickstoff zur Reinigung über glühendes Kupfer geleitet, so daß er beim Eintritt in eine Phosphorpipette keine Nebelbldg. mehr zeigt, u. wird das so gereinigte Gas außerdem durch Natronkalk u. Phosphorpentoxyd von CO_2 und W. befreit, so erscheint die unter dem Einfluß der elektrischen Entladung beobachtete Lumineszenz nur noch sehr schwach als kaum merklicher gelber Saum um das blaue Entladungslicht. Wurde dagegen der Stickstoff systematisch mit Sauerstoff verunreinigt, so nahm die Lichterscheinung bedeutend an Intensität zu, erreichte bald ein Maximum und ging bei weiterer Steigerung des Sauerstoffgehalts wieder verloren, falls der Druck im Entladungsgefäß nicht > 1 mm war. Bei höherem Druck (z. B. 10 mm) bekommt man die Lumineszenz auch in gewöhnlicher Luft; ihre Farbe ist dann aber weißlicher als bei niedrigerem Druck. (Physikal. Ztschr. 14. 74—76. 15/1. 1913. [5/12. 1912.] Zürich. Techn. Hochschule Elektrochemie.) BUGGE.

Erich Tiede, *Aktiver Stickstoff.* (Vorläufige Mitteilung.) Veranlaßt durch die Veröffentlichung von COMTE (vgl. vorstehendes Referat) teilt Vf. mit, daß er bei seinen bisherigen Verss. über diesen Gegenstand zu einem ähnlichen Resultat wie COMTE gelangt ist. Die von STRUTT beschriebenen Erscheinungen dürften dem wirklich reinen Stickstoff nicht zukommen, sondern an einen gewissen Sauerstoffgehalt gebunden sein. Zurzeit ist Vf. (gemeinsam mit DOMCKE) mit der Prüfung von Stickstoff verschiedensten Ursprungs beschäftigt. Für die Reinigung des Gases läßt sich mit Vorteil die von GEHLHOFF angegebene Glimmdurchladung über K bei bestimmter Temp. verwenden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 340. 8/2. [28/1.] Berlin. Chem. Inst. der Univ.) JOST.

G. Scagliarini und A. Casali, *Anodische Oxydation des Ammoniaks in saurer Lösung bei Gegenwart von Silbersalzen.* Nach MARSHALL (Proc. Roy. Soc. Edinburgh 23. 163; C. 1901. I. 559) u. R. KEMPF (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 3966; C. 1906. I. 179) läßt sich NH_3 durch Persulfate bei Ggw. von Ag-Salzen als Katalysator zu HNO_3 oxydieren, ebenso nach W. TRAUBE und A. BILTZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 139. 166; C. 1906. I. 636) durch anodische Oxydation bei Ggw. von Cu-Salzen. Vf. verwendet jetzt anodische Oxydation u. Ag-Salze als Katalysator. Es wird in der Tat HNO_3 erhalten. Die Ausbeute steigt mit der Temp., bei 90° geben 100 g Ammoniumsulfat in 3 Stdn. 3,5 g HNO_3 . Vermehrung der Menge des $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ verschlechtert die Ausbeute derart, daß eine Proportionalität zwischen der Konzentrationsvermehrung der NH_3 u. der Verminderung der Menge der erhaltenen HNO_3 besteht. Die Ausbeute ist nicht genau der Zeit proportional, sondern nimmt ab, wahrscheinlich weil der Katalysator zur Kathode wandert. Das Silber scheint nicht rein katalytisch zu wirken. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 21. II. 726 bis 729. 17/11. 1912. Bologna, Universitätsinstitut f. allgem. Chemie.) BYK.

E. Briner und Fräulein Z. Pylkow, *Beiträge zur Kenntnis der Bildungsweisen und der Eigenschaften des Nitrosylchlorids*. Das Nitrosylchlorid ist als einer der Bestandteile des Königswassers schon seit langen Zeiten Gegenstand von Unterss. gewesen. Trotzdem sind über seine Zus. und seine Eigenschaften Widersprüche vorhanden. Es wurde durch Einw. von Bleikammerkrystallen auf Alkalichloride nach TILDEN und GIRARD und PABST dargestellt:



oder nach GAY-LUSSAC und FRANCESCONI und BRESCIANI durch direkte Vereinigung von NO und Cl, oder schließlich nach einer neuen Methode durch Einw. von HCl auf N_2O_3 oder NO_2 . Das so erhaltene NOCl ist stets unrein und wurde durch mehrfaches Krystallisieren und fraktioniertes Destillieren gereinigt. Das so erhaltene Nitrosylchlorid wurde in einem starkwandigen Glasgefäß mit gut-schließendem Hahn aufbewahrt. Zur Analyse wurde aus dem gewogenen Gefäße durch Öffnen des Hahnes gasförmiges NOCl herausgelassen, das dann durch eine besondere Waschflasche mit AgNO_3 strich und hier das Chlor als AgCl abschied. Aus dem Gewichtsverlust des NOCl-Gefäßes und der ausgeschiedenen AgCl-Menge ergab sich, daß das Nitrosylchlorid vollständig rein war.

Die *Dichtebestimmungen dieses NOCl* wurden in einem besonderen Pyknometer vorgenommen.

Temp.	d	Temp.	d	Temp.	d
40°	1,221	10°	1,325	-20°	1,398
35°	1,264	5°	1,337	-25°	1,400
30°	1,276	0°	1,349	-30°	1,422
25°	1,289	-5°	1,360	-35°	1,434
20°	1,300	-10°	1,373	-40°	1,446
15°	1,312	-15°	1,384	-55°	1,550

Die *Viscositätskoeffizienten* η ergaben sich bei $-20,0^\circ$ zu 0,00547, bei $-27,0^\circ$ zu 0,00586 und bei $-33,3^\circ$ zu 0,00642. Da der Wert $\eta \cdot T^3$ bei allen Temp. konstant ist, so ist das fl. NOCl eine normale, nichtassozierte Fl.

Es wurde ferner die *Oberflächenspannung des Nitrosylchlorids* und ihre Abhängigkeit von der Temp. bestimmt. Während nach der RAMSAY-SHIELDSschen Regel auf eine schwache Polymerisation geschlossen werden muß, deuten die Regeln von KISTIAKOWSKI, DUTOIT und MOJOIU, WALDEN und BATSCHINSKI auf eine normale Fl. hin.

Die Best. der *Dampfensionen des NOCl* ergab folgende Werte:

Temp.	p	Temp.	p	Temp.	p
-60°	13 cm	-30°	36 cm	0°	89 cm
-50°	21 „	-20°	47 „	+10°	142 „
-40°	28 „	-10°	66 „		

Der *Kp. des Nitrosylchlorids* liegt demnach bei $-5,5^\circ$. Nach der TROUTONschen Regel ist die latente Verdampfungswärme des NOCl gleich 5,6 Cal., während die von NERNST verbesserte Formel den Wert 5,67 Cal. ergibt. Aus der Änderung der Tension mit der Temp. erhält man nach der CHAPEYRON-CLAUSIUSschen Formel den benachbarten Wert 5,56 Cal.

Die *kritische Temp.* wurde zu $t_c = 167^\circ \pm 2$ festgestellt, während der *kritische Druck* zu $p_c = 92,4$ Atm. berechnet wurde.

Die *Wärmetönung* der Rk. $\frac{1}{2}\text{N}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 + \frac{1}{2}\text{Cl}_2 = \text{NOCl}(\text{Gas})$ wurde zu $-7,2$ cal. bestimmt. Zwischen den nach verschiedenen Methoden berechneten

Wärmetönungen der Rk. $2\text{NO} + \text{Cl}_2 = 2\text{NOCl}$ bestehen recht erhebliche Unterschiede, deren Ursachen nicht erkannt wurden. (Journ. de Chim. physique 10. 640—79. 31/12. [Juli] 1912. Lab. für technische u. theoretische Chemie. Univ. Genf.) MEYER.

C. Thomae, *Verhalten von Kohlenstoff bei der elektrischen Zerstäubung*. Retortengraphit und Graphitelektroden lassen sich unter W. bei Ggw. von etwas Alkali (NaOH) zerstäuben unter B. einer braunen bis schwarzen beständigen kolloiden (anscheinend von Graphit) Lsg., welche sich unverändert kochen läßt und auf Zusatz von wenig HCl oder NaCl einen schwarzen Nd. abscheidet. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 11. 268—69. Dezember 1912. Gießen.) GROSCHUFF.

J. Emerson Reynolds, *Die Synthese eines Silicalcyanids und eines Feldspats*. (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 95. 512; C. 1909. I. 1658.) Frühere Unterss. des Vfs. haben ergeben, daß Verb. existieren, welche die Gruppe SiN („Siliciumcyan“) enthalten. Die Existenz zahlreicher Aluminosilicate ließ es nicht unmöglich erscheinen, Verb. des Si mit Aluminium herzustellen, als deren Oxydationsprodd. dann die Aluminosilicate aufzufassen wären. Vers., durch Reduktion von Oligoklas, Orthoklas etc. mittels Magnesium zu Si-Al-Verb. zu gelangen, schlugen fehl. Durch direktes Erhitzen von Silicium mit Aluminium bei Rotglut konnte auch nach 2 Stunden eine Si-Al-Verb. nicht erhalten werden. Auch durch Zusatz von Natrium, Kalium oder Magnesium zur Schmelze von Silicium und Aluminium ließ sich eine chemische Rk. nicht herbeiführen. Dagegen bewirkte Zusatz von Calcium zum geschmolzenen Si-Al-Gemisch unter heftiger Rk. die Bldg. einer Verbindung $\text{Ca}(\text{SiAl})_2$ [in Analogie zu $\text{Ca}(\text{CN})_2$, Calciumcyanid, vom Vf. „Calciumsilicalcyanid“ genannt]. Zur Darst. werden 100 g Al u. 103 g kristallisiertes Silicium im Tiegel geschmolzen und 74 g Calcium in kleinen Portionen unter Rühren (Stahlrührer) zugefügt; die allmählich fester werdende M. wird noch $\frac{1}{2}$ Stde. erhitzt. Nach dem Erkalten zeigt sie ein graues, metallisches Aussehen und im Innern gleichmäßige, kristalline Struktur. Die Analyse (Erhitzen der Substanz im Cl-Strom) liefert etwas zu niedrige Werte für Al und Ca, was durch geringfügige Oxydation während der B. erklärt wird. $\text{Ca}(\text{SiAl})_2$ ist schwer schmelzbar, auch bei hohen Temp. gegen Sauerstoff indifferent, wird durch W. bei gewöhnlicher Temp. nur sehr wenig, bei höherer Temp. etwas mehr beeinflusst, durch Salzsäure unter B. von Siliciumwasserstoff u. Wasserstoff zers., durch konz. HNO_3 in der Kälte fast gar nicht u. durch H_2SO_4 auch in der Hitze nicht angegriffen. KOH und NaOH wirken in der Kälte ein, beim Erhitzen sehr intensiv. In Ggw. von Wasserdampf wird durch Überleiten von Sauerstoff bei schwacher Rotglut eine Verb. $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ gebildet, die nach Zusammensetzung, Aussehen und anderen Eigenschaften große Ähnlichkeit mit dem Anorthit besitzt; Refraktionsindex 1,582, spez. Gew. 2,75. — Über theoretische Erörterungen der Konstitutionsbeziehungen zwischen Anorthit und Albit und die Möglichkeit einer Synthese des letzteren siehe im Original! (Proc. Royal Soc. London, Serie A. 88. 37—48. 29/1. 1913. [21/11.* 1912.]) BUGGE.

Mario Amadori, *Über die Verbindungsfähigkeit der Halogenide und Phosphate des gleichen Metalles. II. Alkalische Fluoride und Phosphate*. (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 21. II. 182; C. 1912. II. 1262.) KF-KPO_3 . Die Mischung der Salze zur Hälfte zeigt auf der Abkühlungskurve zwei Haltepunkte, bei 790 und 450°. Der erste entspricht der B. von 2KF-KPO_3 , der zweite der Umwandlung von KPO_3 . Auch KF-KPO_3 existiert, zers. sich aber schon bei 790° unter Abgabe von KPO_3 und Übergang in 2KF-KPO_3 . $\text{KF-K}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Keine B. von Verb. $\text{KF-K}_3\text{PO}_4$. Es entsteht eine Verb., deren Zus. thermisch nicht ermittelt werden

konnte. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 21. II. 688—95. 17/11. [25/8.] 1912. Padua. Univ.-Inst. f. allgem. Chem.)
BYK.

G. Scarpa, *Doppelsalze des Thalliumchlorürs mit Ferrichlorid und Wismutchlorid*. Unters. durch thermische Analyse, wobei wegen der Flüchtigkeit des FeCl_3 das Gemisch nach Beendigung des Vers. chemisch analysiert werden muß. TlCl gibt die Doppelsalze $2\text{TlCl}\cdot\text{FeCl}_3$, vielleicht $2\text{TlCl}\cdot 3\text{FeCl}_3$, $3\text{TlCl}\cdot\text{BiCl}_3$, $3\text{TlCl}\cdot 2\text{BiCl}_3$, ein Salz von der wahrscheinlichen Zus. $2\text{TlCl}\cdot\text{BiCl}_3$. Zwischen TlCl und BiCl_3 findet B. von Mischkrystallen in begrenzten Verhältnissen statt. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 21. II. 719—25. 17/11. [17/8.] 1912. Padua. Univ.-Inst. f. allgem. Chem.)
BYK.

A. Thiel, *Über die langsame Neutralisation der Kohlensäure*. Die Mitteilung von VORLÄNDER und STRUBE (S. 777) über die Zeitreaktion beim Zusammenbringen von CO_2 mit Alkalien und alkal. Erden veranlaßt den Vf., darauf hinzuweisen, daß zuerst MAC BAIN (Journ. Chem. Soc. London 101. 814; C. 1912. II. 450) über dieses Phänomen berichtet, und der Vf. gleichzeitig und unabhängig dieselbe Beobachtung gemacht hat (vgl. Sitzungsber. der Ges. z. Beförd. der ges. Naturw. zu Marburg vom 13/11. 1912). Die Annahme, daß es sich in allen von den genannten Autoren untersuchten Fällen nur um Zeitreaktionen handelt, trifft nicht zu. Die Zeitreaktion, soweit sie die Neutralisation der CO_2 betrifft, liegt rein nur in den Alkalisgg. vor. Bei den Erdalkalien kommt als zweites Moment die Zustandsänderung des frisch gefällten Erdalkalicarbonats und als drittes endlich die leicht eintretende Übersättigung hinzu; die eigentliche Zeitreaktion wird von den beiden anderen verzögernd wirkenden Einflüssen verdeckt. Näheres wird in einer späteren Abhandlung mitgeteilt werden. Die von den genannten Autoren erwogene Erklärung der Zeitreaktion durch eine Art kolloidalen Zustandes der CO_2 im W. muß abgelehnt werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 241—44. 8/2. [22/2.] Marburg a. L.)
SCHMIDT.

E. Wedekind, *Studien über das elementare Zirkonium. II.* (Fortsetzung von LIEBIGS Ann. 371. 366; C. 1910. I. 1219.) 1. Darstellung des Zirkoniummetalles nach dem Calciumverfahren. (Mitbearbeitet von Hans Kuzel.) Durch Glühen von Zirkonoxyd mit metallischem Calcium im Hochvakuum wurde pulverförmiges oder gesintertes Zirkonium erhalten, das 97,7% freies Zirkonium enthält. Das pulverförmige Prod. zeigte eine D.¹⁸ 5,98, die gesinterten Stücke D.^{17,5} 6,204. Zur Best. der D. von total geschmolzenem Zirkonium wurde das Metall zu Stäben gepreßt und bei ca. 1000° gefrittet und dann im Vakuumlichtbogenofen geschmolzen. Es wurden silberglänzende Kügelchen erhalten, die 98,5% Gesamtzirkonium enthielten. D.¹⁶ 6,44. Atomvolumen 14,06.

2. Der Schmelzpunkt des Zirkoniums. Nach der Best. von Burgess liegt der F. des Zirkons bei etwa 1530°. Der früher (l. c.) von v. BOLTON gefundene Wert 2350° erklärt sich wahrscheinlich daraus, daß bei den damaligen Vers. teilweise Oxydation eingetreten war.

3. Das Verhalten des Zirkoniums gegen Wasserstoff. Ein von der Fabrik DE HAËN hergestelltes *Zirkonwasserstoff*, der die Zus. ZrH_4 haben sollte, stimmte im Zirkongehalt mit dieser Formel überein, dagegen entsprach der Wasserstoffgehalt der Zus. ZrH_2 . Vf. bestimmte dann den Dissoziationsdruck des Zirkoniumhydrids. Das gesamte Verhalten des Zirkoniumwasserstoffs macht das Vorliegen einer wirklichen chemischen Verb. ZrH_2 wahrscheinlich, in welcher das Zirkonium als zweiwertig anzunehmen wäre. Ein von CLEMENS WINKLER (Ber.

Dtsch. Chem. Ges. 23. 2665) vermuteter gasförmiger Zirkonwasserstoff konnte niemals beobachtet werden.

4. Das Verhalten des Zirkoniums gegen Stickstoff. Pulverförmiges Zirkonium nimmt bei Temp. unterhalb 1000° bei der direkten Einw. nur relativ wenig Stickstoff auf. Bei 1050—1080° entsteht ein neues *Zirkonnitrid*, Zr_3N_2 . Gelbes bis olivgrünes Pulver. D.¹⁵ 6,75. Ziemlich widerstandsfähig gegen Sauerstoff und Chlor. Leitet in gepreßtem Zustande den elektrischen Strom und gerät dabei in starkes Glühen, indem es zerfällt. Zeigt bis 1100° keinen Dissoziationsdruck. Auch bei der Einw. von Stickstoff auf Zirkonwasserstoff und von Ammoniakgas auf Zirkonium bei 1000° entsteht das gleiche Nitrid.

5. Das sogenannte amorphe Zirkonium. (Mitbearbeitet von S. Judd Lewis.) Die hier gemachten Beobachtungen führen zu dem Schluß, daß das von BERZELIUS beschriebene amorphe Zirkonium von dem eigentlichen Metall — abgesehen von den schwankenden Verunreinigungen durch Oxyd — lediglich dadurch unterschieden ist, daß es sich im Zustande außerordentlich großer Oberflächenentw. befindet, d. h. daß es die kolloide Form des Metalles darstellt, welche durch Behandlung mit SS. leicht in das Hydrosol übergeht. Das aus diesem durch Koagulation entstehende Hydrogel stimmt in seinen allgemeinen Eigenschaften mit dem direkt nach dem Berzeliusprozeß darstellbaren amorphen Zirkonium überein. Dieses geht durch Erhitzen im Vakuum in das Metall über, welches daher bei der Einw. von Alkalimetall auf Zirkonkaliumfluorid bei entsprechend erhöhter Temp. auch direkt entstehen kann. Relativ niedrige Temp. bei der Darst. ist somit der B. von sog. amorphem Zirkonium günstig. Die beiden Formen des Zirkoniums stehen demnach in demselben Verhältnis zueinander wie das amorphe und das kristallisierte Silicium.

6. Über die Reduktion des Zirkonoxys mit Magnesium im Wasserstoffstrom. (Bearbeitet von J. Teletow.) Bei der Reduktion des Zirkonoxys mit Magnesium soll ein mit Suboxyd ZrO vermengtes Zirkonium oder sogar im wesentlichen Zirkonmonoxyd entstehen. Vf. hat versucht, bei höherer Temp. zu arbeiten, und außerdem das zunächst erhaltene Prod. einer abermaligen Reduktion mit Magnesium unterworfen. Die so erhaltenen Prodd. waren in der Regel schon etwas pyrophorisch. Alle Verss., eine dritte Reduktion durchzuführen, scheiterten an den pyrophorischen Eigenschaften der hierbei entstehenden Prodd. Durch die zweite Reduktion ließ sich der Gehalt an Gesamtzirkonium zwar etwas erhöhen, doch nicht bis zu der dem Suboxyd entsprechenden Menge. Für die Existenz eines Monoxyds haben sich also auch auf diesem Wege keine Anhaltspunkte ergeben. (LIEBIGS Ann. 395. 149—94. 30/1. 1913 [1/11. 1912]. Straßburg. Chem. Inst. d. Univ.)
POSNER.

Otto Ruff, *Über das System Eisen-Kohlenstoff*. Polemik gegen SMITS (Ztschr. f. Elektrochem. 18. 816; C. 1912. II. 2033). (Ztschr. f. Elektrochem. 19. 133. 1/2. 1913. [16/12. 1912.] Danzig-Langfuhr. Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

Stefan Meyer, *Notiz zu dem neuesten Wert für das Atomgewicht des Radiums*. Gegenüber den von MARCKWALD (Physikal. Ztschr. 13. 732; C. 1912. II. 1190) geäußerten Zweifeln an der Richtigkeit des Atomgewichtswertes des Ra = 225,97 von HÖNIGSCHMID stellt sich Vf. auf den Standpunkt, daß die mangelnde Übereinstimmung mit der Theorie des Atomzerfalles an der nicht genügend genau bekannten D. des reinen He liegt. Außerdem sei die Reihe der Zwischenkörper zwischen Ur u. Ra nicht hinreichend sichergestellt, um auf dieser Basis den internationalen Ra-Standard anzugreifen. (Physikal. Ztschr. 14. 124—25. 1/2. 1913. [6/12. 1912.] Wien.)
BYK.

Costanzo, *Über die Okklusion der Produkte des Radiums*. Vf. untersuchte das Verhalten des Palladiums gegenüber den Zerfallsprodd. des Radiums. Scheiben aus reinem Palladium (2 cm Durchmesser, 0,1–1 mm Dicke) wurden unter einer Glocke in den Bereich eines Ra-Ba-Präparates gebracht und ihre Aktivitäten nach 48 Stunden gemessen. Zum Vergleich wurden gleichgroße Scheiben aus Messing und Kautschuk in derselben Weise untersucht. Es zeigte sich, daß das Messing bezüglich der induzierten Aktivität den von CURIE aufgestellten Gesetzen gehorcht. Palladium zeigt, ebenso wie Kautschuk, das Phänomen der Okklusion der Zerfallsprodd. des Ra, soweit es sich um dünne Scheiben handelt. Die Dicke der aktivierten Scheiben ist anscheinend von geringem Einfluß auf die Okklusionserscheinungen. Bei dicken Scheiben ist die Aktivität, die man beobachtet, wenn man die Scheibe aus dem Aktivierungsgefäß nimmt, im Anfang beim Palladium stärker als beim Kautschuk. Vf. schlägt vor, die bisher bei der Unters. der induzierten Aktivität angewendeten Bleidrähte durch Palladiumdrähte zu ersetzen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 126–27. [13/1.*]) BUGGE.

Alexander S. Russell, *Das Durchdringungsvermögen der γ -Strahlen aus Radium C*. (Vgl. SODDY, RUSSELL, Philos. Magazine [6] 19. 725; C. 1910. II. 140.) Die γ -Strahlen des Radiums C werden von Quecksilber für einen Bereich von 1–22,5 cm Schichtdicke genau nach einem Exponentialgesetz absorbiert. Der mittlere Wert von μ/d wurde zu $4,38 \times 10^{-2}$ gefunden. 1,164 cm Hg reduzieren die γ -Strahlen auf ihren halben Betrag. Die γ -Strahlung, die noch imstande ist, durch Schichten von Hg $> 22,5$ cm hindurchzugehen, macht $1,6 \times 10^{-6}$ der ursprünglichen Strahlung aus. Anzeichen für die Existenz einer Strahlung mit noch größerem Durchdringungsvermögen als das der γ -Strahlungen wurden nicht entdeckt. (Proc. Royal Soc. London, Serie A. 88. 75–82. 29/1. 1913. [5/12.* 1912.] Glasgow. Univ.) BUGGE.

O. W. Brown und A. R. Nees, *Untersuchungen über die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Rotblei*. Rotblei hat die empirische Formel Pb_3O_4 ; ist kein einheitlicher Körper, sondern seine physikalischen und chemischen Eigenschaften schwanken je nach dem Ausgangsmaterial und seiner Herst. Im Handel existieren hauptsächlich zwei Modifikationen, *Mennige* u. *Orangeerz*. Die Vf. haben ausführliche Verss. angestellt, um den Grund der Verschiedenheit der Präparate zu erklären, und kommen zu folgenden Schlüssen: 1. Rotblei kann krystallinisch und amorph auftreten. — 2. Die Krystallform ist nicht einheitlich, sondern entspricht stets der des Ausgangsmaterials. — 3. Die D. schwankt zwischen 8,32 u. 9,16. — 4. Diese Schwankungen der D. hängen ab von der Bildungstemp., der Erhaltungsdauer, der chemischen Zus. und den physikalischen Eigenschaften des Ausgangsmaterials, welche natürlich den Polymerisationsgrad beeinflussen. — 5. Die D. wird stark beeinflußt vom Feinheitsgrade des fertigen Prod. — 6. Als Temperatur-optimum für die Herst. wurde festgestellt bei Anwendung von Bleiweiß als Ausgangsmaterial 425–430°, Bleiglätte und Bleischwamm 450–470°, Bleihydrat und metallisches Blei ca. 450°. — 7. Rotblei wird bei 525–530° energisch zu Bleiglätte reduziert. — Betreffs des zahlreichen Tabellenmaterials und der mkr. Bilder muß auf das Original verwiesen werden. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 867–76. Dez. [Sept.*] 1912. Bloomington. Elektrochem. Lab. d. Indiana Univ.) GRIMME.

E. Warburg, *Über die Diffusion von Metallen in Glas*. Nach den Verss. von SCHULZE (vgl. nachstehendes Ref.) tritt beim Eintauchen von Glas in geschmolzene Silbersalze eine Diffusion von Ag⁺-Ionen in das Glas hinein ein, während Na⁺-Ionen aus dem Glase herauswandern. Man kann die Theorie dieser Erscheinungen unter

gewissen vereinfachenden Annahmen genau so behandeln, wie die Diffusion der Elektrolyte in wss. Lsgg. nach NERNST. Der Vf. führt diese Rechnungen aus und gelangt zu einer Reihe von Gleichungen, die durch das Experiment geprüft werden können. Der Vergleich zwischen Erfahrung und Theorie wird im nächsten Ref. mitgeteilt werden. (Ann. der Physik [4] 40. 327—34. 4/2. 1913. [17/11. 1912.] Charlottenburg.) SACKUR.

Günther Schulze, *Versuche über die Diffusion von Silber in Glas.* (Vgl. vorst. Ref.) Zu den Verss. dienten Röhren aus Thüringer Glas, die in ein Bad von geschmolzenem Silbernitrat getaucht wurden. Die vom Glas aufgenommene Ag-Menge wurde nach zwei Methoden bestimmt: 1. durch Wägung des Glases vor und nach dem Verss., 2. durch Abätzen der äußeren Schicht u. Best. des Ag. Hierbei ergab sich, daß die eintretende Menge der Ag-Ionen der austretenden Menge der Na⁺-Ionen äquivalent ist, daß also ein reiner Diffusionsvorgang vorliegt. Die weiteren Verss. erstreckten sich auf die Veränderung der Leitfähigkeit des Glases (dieselbe nimmt mit Einwanderung der Ag⁺-Ionen zu), auf die Abhängigkeit der eingewanderten Menge von der Zeit u. der Temp., auf die Abnahme der Ag-Konzentration in der Glasschicht, sowie auf den Einfluß eines Zusatzes von NaNO₃ zur AgNO₃-Schmelze.

Der Vergleich der Ergebnisse mit der WARBURGSchen Theorie ergab folgendes: In Übereinstimmung mit der Theorie ist die in das Glas hineindiffundierende Ag-Menge proportional der Wurzel aus der Diffusionsdauer, und, bei Variation der Temp., proportional der Wurzel aus Leitfähigkeit des Glases \times absol. Temp. Dagegen versagt die Theorie in folgendem: Man sollte erwarten, daß die Ag-Konzentration innerhalb des Glases mit wachsender Schichtdicke asymptotisch abnimmt; dagegen wurde gefunden, daß sie geradlinig abnimmt u. bei einer gewissen endlichen Schichtdicke vollständig verschwindet. Der Einfluß des NaNO₃-Gehaltes der Schmelze ließ sich rechnerisch darstellen mittels der allerdings sicher nur ungefähr zutreffenden Annahme, daß die Ag- und Na-Silicate im Glase gleich dissoziiert sind, und daß die Verteilungskoeffizienten von Na⁺ u. Ag⁺ zwischen Glas und Schmelze gleich sind. (Ann. d. Physik [4] 40. 335—67. 5/2. 1913. [27/11. 1912.] Charlottenburg. Physik.-techn. Reichsanstalt.) SACKUR.

Günther Schulze, *Bestimmung des Dissoziationsgrades von geschmolzenem Chlorsilber und Bromsilber.* (Vgl. vorst. Ref.) Während die Diffusion von Silber in Glas aus AgNO₃ durch einen geringen Zusatz von NaNO₃ zur Schmelze nicht wesentlich beeinflußt wird, wird die Diffusion aus geschmolzenem AgCl oder AgBr durch einen schon sehr geringen Zusatz der gleichionigen Na-Salze sehr beträchtlich gehemmt. Dies kann man durch die Annahme erklären, daß die Dissoziation der geschmolzenen Ag-Halogenide im Gegensatz zum Nitrat sehr gering ist, und durch den Zusatz des stark dissoziierten Na-Salzes nach dem Massenwirkungsgesetz zurückgedrängt wird. Auf diese Weise erhält man eine prinzipiell neue Methode zur Best. des Dissoziationsgrades des geschmolzenen AgCl und AgBr, allerdings unter der weiteren Annahme, daß das Massenwirkungsgesetz exakt gilt. Die Verss. mußten mit reinsten, alkalifreien Ag-Salzen ausgeführt werden und ergaben befriedigende Konstanz der Dissoziationskonstanten beider Ag-Salze. Auf diese Weise konnte berechnet werden, daß reines AgCl bei 461° einen Dissoziationsgrad von ca. $1,25 \cdot 10^{-3}$ u. AgBr bei 450° von $2,35 \cdot 10^{-4}$ besitzt. (Ztschr. f. Elektrochem. 19. 122—26. 1/2. 1913. [27/11. 1912.] Charlottenburg. Physik.-techn. Reichsanstalt.) SACKUR.

J. M. Lohr, *Die Zugfestigkeit der Kupfer-Zink-Legierungen.* Nach einer Darlegung des Zustandsdiagramms des Systems Cu-Zn wird beschrieben, in welcher

Weise die zu den Unterss. dienenden Legierungen in einem elektrischen Ofen zusammengeschmolzen und in die erforderliche Form gegossen wurden. Durch geeignete Zus. der Legierung und genügend rasches Abschrecken konnten die verschiedenen Zustände des Messingdiagramms realisiert u. dann in der OLSENSchen Maschine auf ihre Zerreißfestigkeit geprüft werden. Es wurden Legierungen mit 47,5 bis 100% Cu untersucht. Die Legierungen, die dem α -Kurvenaste des Zustandsdiagramms entsprechen, besitzen eine konstante Zugfestigkeit. Dann wurde ein Maximum in der Nähe von 55% Cu mit 71 000 Pfund pro Quadratzoll gefunden. Die β -Legierungen besitzen die größte Zerreißfestigkeit. Das Maximum entspricht aber nicht dem Zustande einer Grenzkurve, wie denn die Werte für die Zugfestigkeit mit der Konstitution der Legierungen wechseln, wie eine mikrographische Untersuchung zeigte. Gelegentlich konnte eine Zugfestigkeit von 137 000 Pfund beobachtet werden. Es ist möglich, eine Messingsorte darzustellen, die bei einer Zerreißfestigkeit von 71 000 Pfund eine Dehnung von 14,8% aufweist, oder eine Messingsorte mit 36 000 Pfund und 35,6% Dehnung. (Journ. of Physical Chem. 17. 1—25. Januar 1913. [Mai 1912.] Cornell. Univ.) MEYER.

L. Marino und R. Becarelli, *Untersuchungen über die Subhalogenide einiger Elemente. I. ber das sogenannte Wismutsubjodid*. Übersicht über die Literatur der Subhalogenide, insbesondere der des Wismutsubjodids. Vf. untersuchen durch thermische Analyse, ob ein Subjodid existiert. Die Verss. werden der Flüchtigkeit des Jods wegen in einer zugeschmolzenen Glasröhre ausgeführt. Auf absolute Trockenheit ist zu achten, weil sonst das Rohr beim Abkühlen springt. Die Abkühlung muß aus dem gleichen Grunde sehr langsam vorgenommen werden; das Glasgefäß wird in einen Block aus Gußeisen gesteckt, der sich in einem Gefäß aus feuerfestem Ton befindet. Die Erwärmung des Gases findet dann durch einen Teclubrenner in einem Schamotteofen statt. Die Abkühlungskurven lassen die Existenz keiner anderen Verb., außer BiJ_3 , erkennen. Bei 340° bildet das System einen univarianten Punkt mit den vier Phasen: fl. Wismut, fl. BiJ_3 , festes BiJ_3 , Dampf. Die obere fl. Phase enthält 66,5% BiJ_3 , die untere 7,73%. Bei 294° tritt eine Wrmeentw. auf, die bei Abwesenheit von freiem Bi verschwindet, u. die Vf. daher als eine Umwandlung des Bi-Metalle deutet. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 21. II. 695—701. 17/11. 1912.) BYK.

M. Padoa und F. Bovini, *ber die Molekulargröße der Metalle in fester Phase*. Die Molekulargröße der Metalle in festem Zustand kann aus derjenigen in fl. Lag. und dem Teilungsverhältnis zwischen fester und fl. Phase bestimmt werden. Aus einigen Daten von RUDOLF berechnen Vf. zunächst, daß in Cu gel. *Silicium* einatomig ist. Für ihre eigenen Verss. verwenden sie Legierungen von Zinn u. Cadmium, wobei das letztere die gel. Substanz darstellt. Um die Zus. der beiden Phasen ermitteln zu können, ist die Ggw. eines dritten Metalles erforderlich, das gestattet, die Menge von Mutterlauge zu bestimmen, die der ausgeschiedenen festen Phase anhaftet. Als solches dient Bi. Das Konzentrationsverhältnis zwischen Cd in der festen und fl. Phase wird bei 4,79% Cd zu 0,986, bei 8% Cd zu 0,985, bei 10% Cd zu 0,957 gefunden. Vf. schließen hieraus, daß Cd in der festen Phase wie in der fl. einatomig ist. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 21. II. 708—13. 17/11. 1912. Bologna. Univ.-Inst. f. allgem. Chem.) BYK.

F. Bck und L. Moser, *Die Einwirkung dunkler elektrischer Entladungen auf ein Gemisch von Wasserstoff und Titanetetrachloriddampf*. I. Mitteilung. Die Vf. haben die *Anwendung der dunklen Entladung* auf Rkk. ausgedehnt, bei denen sich dabei eine feste, unter den gewählten Bedingungen nicht flüchtige Phase ab-

scheidet. Durch die rasche Entfernung des Prod. aus dem Reaktionsgemisch ist die Möglichkeit gegeben, bei entsprechender Dauer eine größere Menge des festen Stoffes zu erhalten, doch läßt sich die in einem Vers. zu erzielende Ausbeute nur bis zu einem gewissen Betrag steigern, weil durch die Ablagerung des Körpers in dicker Schicht an den Wänden des Reaktionsraumes durch Ungleichmäßigkeiten die ruhige Entladung gestört wird und dann infolge lokaler Funkenbildung sek. Rkk. einsetzen. — Es wurde die Rk. zwischen Titantrichloriddampf und H unter der Einw. der stillen Entladung bei gewöhnlicher und bei höherer Temp. studiert. Bei der schließlich gewählten Versuchsanordnung (Apparaturen s. Original) verdampfte das $TiCl_4$ im Wasserstoffstrom in einer kleinen Waschflasche außerhalb des eigentlichen Reaktionsraums. Als Innenbelag diente zunächst Hg, bezw. Silberpulver, als Außenbelag angesäuertes W., bei der späteren Versuchsanordnung ein Nichromdraht, bezw. durch ein wasserdurchflossenes Bleirohr gekühltes Stanniol.

Das Reaktionsprod. ist eine schokoladenbraune, pulverige oder krümelige, sehr feuchtigkeitsempfindliche M., die sich auch in Berührung mit trockener Luft sofort entzündet und dabei einen dichten, weißen Rauch ausstößt. Unter Vermeidung von Luftzutritt in ausgekochtes, k. W. gebracht, gibt die Substanz eine braunviolette Lsg., die bei stärkerer Verdünnung violett wird, dabei eine offenbar von kolloidal gelöster Titansäure herrührende schwache Opaleszenz zeigt und die Rkk. des dreiwertigen Titanions gibt. Die Zus. schwankt und liegt meistens ungefähr in der Mitte zwischen $TiCl_3$ u. $TiCl_4$; beim Erhitzen im Vakuum oder im Wasserstoffstrom destilliert $TiCl_4$ ab und zurück bleibt schön violettes, krystallinisches Titantrichlorid. Das ursprüngliche braune Reaktionsprod. enthält sehr wahrscheinlich das $TiCl_4$ nicht chemisch gebunden, sondern das Primärprod. dürfte eine weniger stabile Modifikation des Titantrichlorids sein, die infolge ihrer lockeren Beschaffenheit stets Titantrichlorid okkludiert; letzteres wird schon bei 100° im Vakuum leicht abgegeben, wobei dann von ca. 150° an die gewöhnliche violette Modifikation des Trichlorids resultiert.

Bei den bei höherer Temperatur durchgeführten Verss. erwies sich Nichrom in Form von Flachdraht als ein für die elektrische Widerstandsheizung vorzüglich geeignetes Material; die Heizspirale diente zugleich als äußerer Belag; der aus Draht oder Blech bestehende Innenpol wurde vor dem Angriffe des $TiCl_4$ durch Überziehen mit einem Glasrohr geschützt. Bei Verwendung von Gefäßen aus Jenenser Glas, Quarzglas und Porzellan trat leicht Funkenbildung auf; schließlich wurden Glasröhren verwendet, auf die mehrere Lagen dünner Glimmerplatten aufgerollt waren. Der verwendete Glimmer soll möglichst kein Eisenoxyd enthalten, also durchsichtig sein und darf außerdem keine Risse oder Sprünge zeigen. Die Durchführung der Rk. in einem derartigen App. bei 200° stellt eine relativ einfache Darstellungsmethode für wasserfreies Titantrichlorid dar, das man so als krystallinisches, violettes Pulver erhält. Bei ca. 400° verläuft die Rk. analog, doch ist unter diesen Bedingungen die Erzielung von homogenem Glimmlicht schon sehr schwierig. Bei 550 — 600° gelang es nicht mehr, Glimmentladungen hervorzurufen; wahrscheinlich können bei dieser Temp. dunkle Entladungen wegen der Ionisation des Gases und Dampfes nicht mehr existieren. (Monatshefte f. Chemie 33. 1407 bis 1429. 2/12. [4/7.*] 1912. Wien. Lab. f. anorgan. u. Lab. f. analyt. Chemie der Techn. Hochschule.)

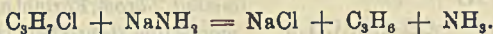
HÖHN.

Organische Chemie.

E. Chablay, *Über einige Reaktionen des Natriumamids in Gegenwart von flüssigem Ammoniak. Bildung von Äthylenkohlenwasserstoffen.* (Vgl. C. r. de l'Acad. des sciences 154. 1507; C. 1912. II. 233.) Bei der Einw. der Monohalogenalkyle auf Na-Amid in Ggw. von fl. NH_3 entsteht neben dem primären Amin:



der korrespondierende Äthylen-KW-stoff:



- Das NaNH_2 reagiert hier also wie alkoh. Kalilauge. CH_3J u. CH_3Cl können daher bei der Einw. von NaNH_2 nur nach der ersten Gleichung reagieren und Methylamin bilden. — Jodäthyl liefert neben dem primären Amin 5,4% Äthylen, n. Propyljodid 37%, n. Propylchlorid 69,6% Propylen, Isobutyljodid 62,4%, Isobutylchlorid 83,6% Isobutyle. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 327—30. [27/1. *])

DÜSTERBEHN.

C. J. Enklaar, *Die Synthese eines ungesättigten Kohlenwasserstoffs.* Durch Auftropfenlassen einer äth. Lsg. von Crotonaldehyd und Allyljodid auf fein verteiltes, mit einer Ätherschicht bedecktes Zink wurde Heptadien-2,6-ol-4, $\text{CH}_3\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}:\text{CH}_2$, erhalten. Durch Erhitzen dieses Alkohols mit KHSO_4 erhält man einen KW-stoff vom F. $-14,5^\circ$. (Chemisch Weekblad 10. 60—63. 18/1. Den Haag.)

HENLE.

Louis Michiels, *Adipinsäurepinakon.* Bei Einw. von Mg-Methylbromid auf Adipinsäureäthylester entsteht Adipinsäurepinakon, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\cdot(\text{CH}_2)_4\cdot\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, weiße, zerfließliche Krystalle vom F. $56,5^\circ$. Durch Trocknen derselben im Vakuum und Umkrystallisieren aus Chlf. erhält man ein wasserfreies Prod., das bei $88-89^\circ$ schm. Unter der Einw. von h. verd. H_2SO_4 verwandelt sich der Körper in Tetramethylhexamethylenoxyd, $\text{O}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot(\text{CH}_2)_4\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2$, fruchtartig riechende Fl. vom Kp.₇₅₈ $156-157^\circ$. (Bull. Soc. Chim. Belgique 27. 25—26. Januar.)

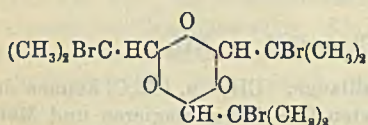
HENLE.

Félix Bidet, *Verdrängung der primären Amylamine durch Ammoniakgas.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 279; C. 1912. II. 1273.) Um den Einfluß der Isomerie auf den Gleichgewichtszustand eines bestimmten Systems festzustellen, hat Vf. die Verdrängung des Isoamylamins, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2$, u. normalen Amylamins, $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2$ aus ihren Chlorhydraten durch NH_3 -Gas studiert. Es ergab sich, daß die Gleichgewichtsdrucke beim normalen Salz beträchtlich niedriger sind, als beim Isoamylaminchlorhydrat, daß aber oberhalb 23° diese Werte sich einander nähern, um bei 50° einander gleich zu werden. Außerdem deutet das Vorhandensein mehrerer Spannungen bei konstanter Temp. auf die Existenz mehrerer bestimmter Verbb. hin, deren Gleichgewichtszustand eine Funktion der Konzentration ist. Diese Verbb. sind basische Chlorhydrate, welche durch die sekundäre Einw. des freigemachten Amins auf das unveränderte, neutrale Chlorhydrat entstanden sind und der allgemeinen Formel $(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NH}_2)(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NH}_2\cdot\text{HCl})_n$ entsprechen. Bei 280 mm Druck u. 0° ist n nahezu 2; es läßt sich daher für das Isoamylaminchlorhydrat das Gleichgewicht in folgender Weise zum Ausdruck bringen: $3\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NH}_2\cdot\text{HCl} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons (\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NH}_2)(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NH}_2\cdot\text{HCl})_2 + \text{NH}_4\text{Cl}$.

Die beiden studierten Gleichgewichte umfassen bei einer bestimmten Temp. eine Reihe von Zwischenphasen, welche auf der Existenz von Verbb. mit ge-

mischten Funktionen beruhen u. graphisch durch eine Reihe von Absätzen wieder gegeben werden können. Jeder dieser Absätze entspricht einem bestimmten Salz, welches um so basischer ist, je höher der Druck ist (vorausgesetzt, daß die Temp. nahe bei 0° bleibt); die korrespondierende Ordinate ist proportional dem Gleichgewichtsdruck bei konst. Temp. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 315—17. [27/1.*].) DÜSTERBEHN.

Adolf Franke und Artur Klein, *Über Propanal-2-methyl-2-brom. II. Mitteilung. Ein Beitrag zur Kenntnis der Friedel-Craftsschen Reaktion.* Der polymere



Monobromisobutyraldehyd (Propanal-2-methyl-2-brom, Formel nebenstehend) bildet monokline (GROSZIETSCH) Krystalle (aus A.); beim Erhitzen liefert er den monomeren Aldehyd in fast quantitativer Ausbeute und völlig rein. Verss., den poly-

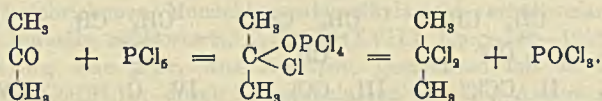
meren Bromaldehyd, in welchem die Aldehydgruppen festgelegt sind, zu synthetischen Rkk. zu verwenden, blieben erfolglos, da die Bromatome außerordentlich fest gebunden sind. Der Parabromaldehyd wurde bei der Einw. von Na oder Mg in Ä., beim Erhitzen mit alkoh. NH₃ im Rohr auf 150° oder mit KCN auf 100° unverändert zurückerhalten. Nur in Fällen, wo durch höhere Temp. oder SS. Entpolymerisation eingetreten war, fand Einw. statt, wobei aber auch die Aldehydgruppe in Rk. trat. — Mit Benzol und AlCl₃ in sd. CS₂ liefert Parabromisobutyraldehyd *Phenylisopropylketon*, C₁₀H₁₂O = (CH₃)₂CH·CO·C₆H₅, in einer Ausbeute von 70% der Theorie. Vermutlich lagert sich dabei das Benzol an den entpolymerisierten Bromaldehyd an unter B. des sek. Alkohols (CH₃)₂CBr·CH(OH)·C₆H₅; dieser spaltet HBr ab unter B. eines ungesättigten tert. Alkohols (CH₃)₂C=C(OH)·C₆H₅, der sich nach der ERLENMEYERSchen Regel in Phenylisopropylketon umlagert. — *Isopropylphenylcarbinol*, C₁₀H₁₄O, aus Isopropylphenylketon mit überschüssigem 3%ig. Natriumamalgam in wss. A.; Kp. 222—224°. — Gibt bei 4 1/2-stdg. Kochen mit Essigsäureanhydrid die *Acetylverb.*, C₁₂H₁₆O₃; Kp._{9.5} 106—108°. — *Oxim des Phenylisopropylketons*, C₁₀H₁₃ON, Tafeln (aus PAe. und Lg.), F. unscharf gegen 75°, Kp.₁₁ 135—136°. — *Acetat des Oxims*, C₁₁H₁₅O₂N, durch 9-stdg. Kochen mit Essigsäureanhydrid; Öl; Kp.₁₀ 147—149°. — Beim Erhitzen von entpolymerisiertem Propanal-2-methyl-2-brom mit molekularem Ag oder Cu wurden neben Isobutyraldehyd höher sd. Prodd., die nicht einheitlich übergingen und noch bromhaltig waren, erhalten. (Monatshefte f. Chemie 33. 1233—42. 2/12. [4/7.*] 1912. Wien. II. Chem. Lab. d. Univ.) HÖHN.

C. Harries, *Notiz über das Glyoxal.* Nach HARRIES und TEMME (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 166; C. 1907. I. 629) gibt das käufliche feste *Glyoxal* beim Erhitzen mit P₂O₅ die *monomere Modifikation*. Depolymerisation tritt auch bei der Dest. ohne Zusatz von P₂O₅ ein, jedoch polymerisiert sich das Destillat beim Herausnehmen aus der Kältemischung sofort wieder. Destilliert man ein polymeres Glyoxal, das durch Trocknen über P₂O₅ bei ca. 95° ziemlich wasserfrei gemacht ist, so erhält man ein monomeres Prod. von den früher angegebenen Eigenschaften. — Das von HARRIES und TEMME erwähnte *monomere Methylglyoxal* (vgl. auch MEISENHEIMER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2635; C. 1912. II. 1427) siedet bei ca. 71°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 294—96. 8/2. [24/1.] Kiel. Chem. Inst. d. Univ.)

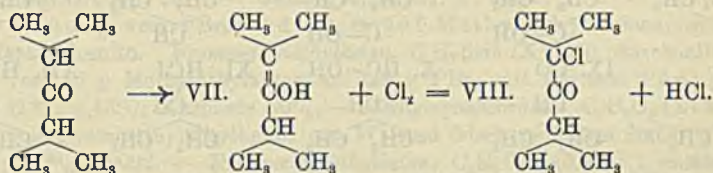
SCHMIDT.

A. Faworski, *Die Einwirkung von Halogenverbindungen des Phosphors auf Ketone; Bromketone und Ketoalkohole.* Bei Verss., durch Einw. von PCl₅ auf *Isobutyron* (I.) nach HENRI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 8. 400) das entsprechende Chlorid (II.)

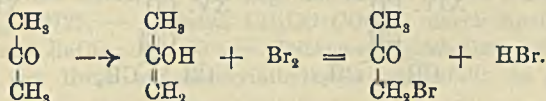
zu erhalten und aus diesem über die Verb. III. Tetramethylallen (IV.), wurde die letztere Verb. nur in äußerst geringer Menge erhalten. Vf. konnte nun aufklären, daß die Hauptreaktion unter B. von Chlorketon (V.) verläuft. Dasselbe Verhältnis war zwischen PCl_5 und *Isopropylbutylketon* zu beobachten, wobei das Monochlorketon (VI.) entstand. Allgemein ist diese B. von halogensubstituierten Ketonen bei Anwendung von PBr_5 . Bei PCl_5 ist die bekannte B. von Dichlorderivaten nach II. nur dann zu beobachten, wenn die Wasserstoffe an den dem Carbonyl benachbarten Kohlenstoffatomen nicht durch Radikale ersetzt sind, wie z. B. beim Aceton:



Bei den alkylierten Ketonen findet durch das teilweise abdissoziierte Cl vom PCl_5 eine Enolisation des Ketons, Anlagerung von Cl und Abspaltung von HCl in folgendem Sinne statt:



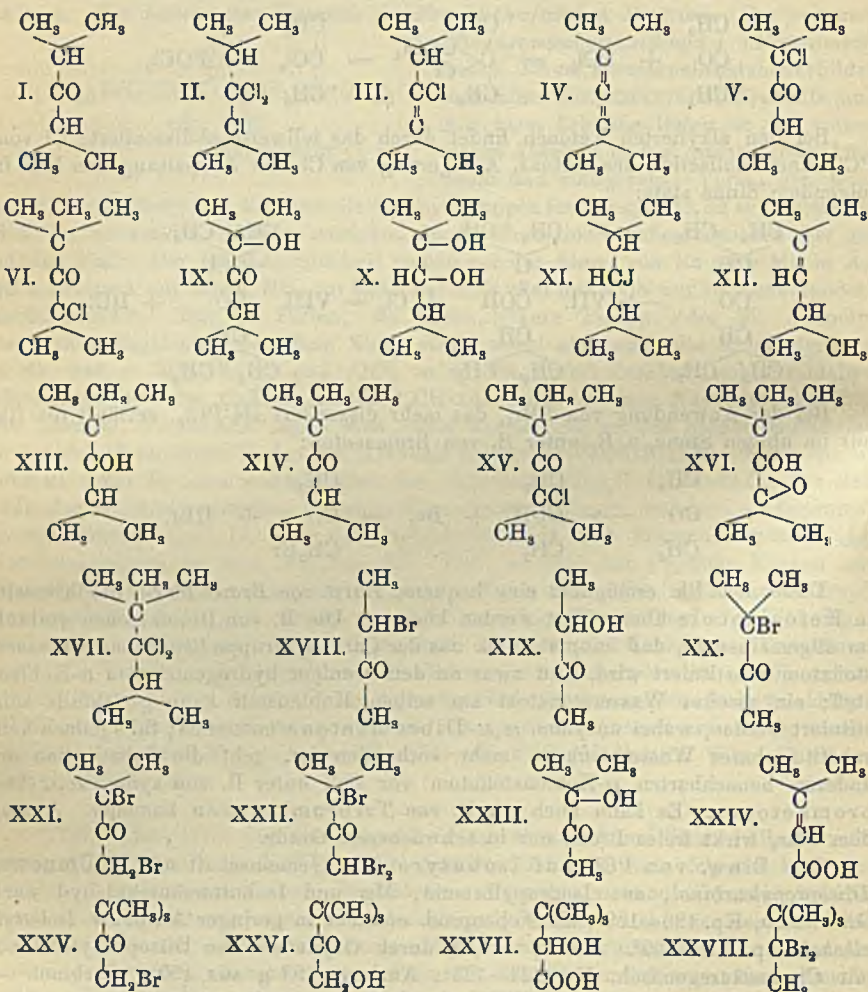
Bei der Anwendung von PBr_5 , das mehr dissoziiert als PCl_5 , verläuft die Rk. nur im obigen Sinne, z. B. unter B. von Bromaceton:



Diese neue Rk. ermöglicht eine bequeme *Darst. von Bromketonen*, die ihrerseits in Ketoalkohole übergeführt werden können. Die B. von Bromketonen verläuft im allgemeinen so, daß hauptsächlich das der Carbonylgruppe benachbarte Wasserstoffatom substituiert wird, und zwar an dem weniger hydrogenisierten α -Kohlenstoff; ein zweites Wasserstoffatom am selben Kohlenstoff kann gleichfalls substituiert werden, wobei unsymm. α, α -Dibromketone entstehen; falls jedoch kein substituierbares Wasserstoffatom mehr vorhanden ist, geht die Substitution am anderen benachbarten α -Kohlenstoffatom vor sich unter B. von symm. α, α -Dibromketonen. Es kann auch zur B. von Tribromketonen kommen. Analog dem PBr_5 wirkt freies Brom, nur in schwächerem Grade.

Die Einw. von PCl_5 auf *Isobutyron*, in Gemeinschaft mit A. Umnova. *Diisopropylcarbinol*, aus Isopropylbromid, Mg und Isobuttersäurealdehyd nach GRIGNARD, Kp. 136—139°; als Nebenprod. entsteht in geringer Ausbeute *Isobutylalkohol*, Kp. 107—109°. *Isobutyron* (I.), durch Oxydation von Diisopropylcarbinol mit Chromsäuregemisch, Kp. 123—125°; Ausbeute 93 g aus 150 g Carbinol. — *Monochlorisobutyron*, $C_7H_{13}ClO$ (VIII.), durch langsames Zutropfenlassen von 93 g *Isobutyron* zu 297 g PCl_5 , das auf dem Wasserbade erwärmt wird; darauf erwärmt man noch 2 Stdn. auf dem Sandbade, gießt auf Eis und destilliert das Prod. mit Wasserdampf über; Kp.₇₅₈ 141—142°, Kp.₁₆₀ 92°; Ausbeute 32 g; D.⁰ 0,9800, D.²⁰ 0,9592; wird in der Kältemischung fest. — *Dimethylisobutylcarbinol*, $C_7H_{14}O_2$ (IX.), durch 36-stdg. Kochen von 27 g *Monochlorisobutyron* (VIII.) mit 25 g K_2CO_3 und 225 g W. Kp.₇₆₁ 164,5—165°; D.⁰ 0,9408, D.²⁰ 0,9239; farblose Fl. von campherartigem Geruch. — *Semicarbazon*, $(C_7H_{13}OH)_2N_2HCONH_2$; F. 196°; Krystalle

aus W.-A. — *Verbindung* (Glykol), $C_7H_{16}O_2$ (X.), aus obigem Dimethylisobutyrylcarbinol (IX.) durch Reduktion mit Na in alkoh.-äth. Lsg. über Pottaschelsg.; Kp. 184—188°; F. 59°; Nadeln. — *Diisopropyljodmethan* (XI.), aus Diisopropylcarbinol und HJ in der Wärme; Kp.₃₀ 54—56° (zers. sich beim Destillieren). — *Dimethylisopropyläthylen* (XII.), aus Diisopropyljodmethan mit alkoh. KOH; Kp. 82 bis 84°; bei der Oxydation dieses KW-stoffs mit $KMnO_4$ in Ggw. von $MgSO_4$ unter Kühlung mit Eis erhält man das oben beschriebene *Dimethylisobutyrylcarbinol* (IX.); als Nebenprodd. konnten *Aceton*, *Essigsäure* und *Isobuttersäure* nachgewiesen werden.



Einwirkung von PCl_5 auf Pentamethylcarbinol, gemeinsam mit E. Fritzman. *Isopropylbutylcarbinol*, $C_8H_{17}OH$ (XIII.), aus tertiärem Butylehlorid, Mg und Isobuttersäurealdehyd nach GRIGNARD; Kp.₇₆₀ 150—151°; F. —13°; riecht nach Campher; Ausbeute 25%; D.₀ 0,8479, D.₃₀ 0,8298. — *Pentamethylaceton*, $C_8H_{16}O$ (XIV.), durch Oxydation von 45 g Isopropylbutylcarbinol (XIII.) mit 45 g $K_2Cr_2O_7$ in 64 g H_2SO_4 und 384 g W.; das Carbinol wird in kleinen Mengen zugegeben, wobei die Temp. auf 60° steigt; zum Schluß erwärmt man 2 Stdn. auf dem Wasser-

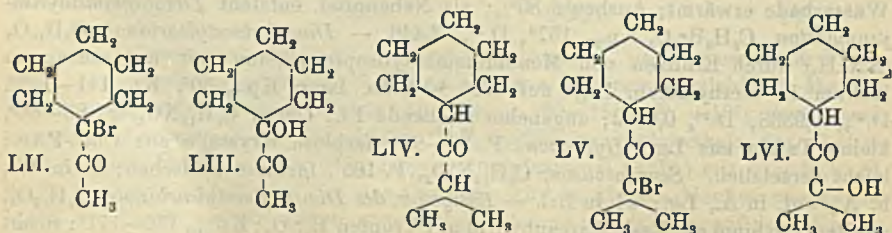
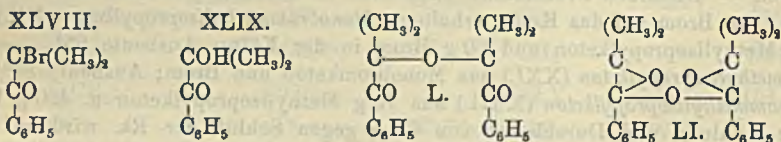
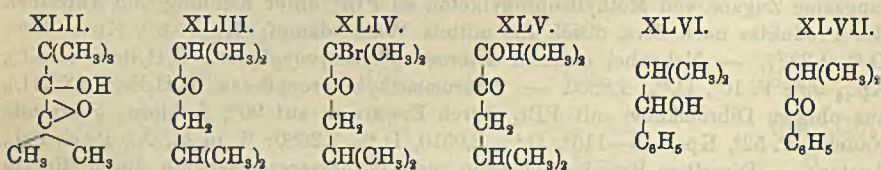
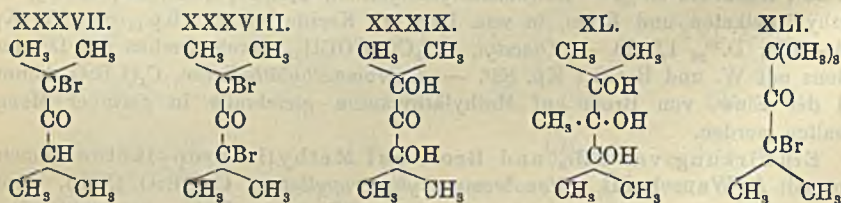
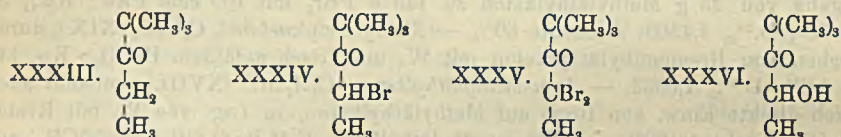
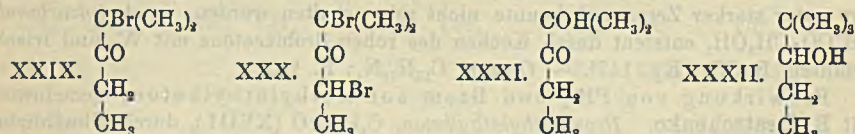
bade und treibt das Prod. mit Wasserdampf über; Kp.₇₆₀ 134—135°; D.₀ 0,8240, D.₂₀ 0,8065; farblose, leicht bewegliche Fl.; riecht nach Campher; Ausbeute 32 g. — Die Einw. von PCl₅ auf obiges Keton verläuft sehr träge: Man erhitzt je 13 g Keton mit 32 g PCl₅ im Rohr 60 Stdn. lang auf 140°, wobei alle 10 Stdn. das Rohr geöffnet wird, um die gebildete HCl abzulassen; das entstandene Prod. wird auf Eis gegossen und das *Monochlorpentamethylaceton* (XV.) mit Wasserdampf abgeblasen; Kp. 79—110°. Beim Kochen dieser Verb. 60 Stdn. lang mit Pottaschelsg. (10%_{ig}) erhält man in ziemlich geringer Ausbeute *Oxocetenol*, C₈H₁₆O₂ (XVI.); F. 50°. — Neben dem beschriebenen Monochlorpentamethylaceton erhält man in geringer Ausbeute die normale *Dichlorverb.*, C₈H₁₆Cl₂ (XVII.); Kp.₁₉ 122—125°.

Einwirkung von PBr₅ auf Aceton, gemeinsam mit B. Issatschenko. *Bromaceton*, CH₃COCH₂Br, durch Zutropfenlassen von 25 g Aceton zu 185 g PBr₅ mit 75 cem PAe. unter Eiskühlung; das Prod. siedet auch bei vermindertem Druck nur unter starker Zers. und konnte nicht rein erhalten werden. — *Acetylcarbinol*, CH₃CO·CH₂OH, entsteht durch Kochen des rohen Bromacetons mit W. und frisch gefälltem BaCO₃; Kp. 147°. — *Osazon*, C₁₅H₁₆N₄; F. 145°.

Einwirkung von PBr₅ und Brom auf Methyläthylketon, gemeinsam mit B. Issatschenko. *Brommethyläthylketon*, C₄H₇BrO (XVIII.), durch allmähliche Zugabe von 25 g Methyläthylketon zu 149 g PBr₅ mit 100 cem PAe.; Kp.₁₂ 35 bis 38°; D.₂₀ 1,4380; Ausbeute 60%. — *Methylacetylcarbinol*, C₄H₉O₂ (XIX.), durch Kochen von Brommethyläthylketon mit W. und frisch gefälltem BaCO₃; Kp. 140 bis 142°; D.₂₀ 1,0062. — *Brommethyläthylketon*, C₄H₇BrO (XVIII.), entsteht auch durch direkte Einw. von Brom auf Methyläthylketon, in Lsg. von W. mit Kreide bei 50°; Ausbeute 68%. — *Dibrommethyläthylketon*, C₄H₆Br₂O, CH₂CB₂COCH₃, aus Methyläthylketon und Brom, in wss. Lsg. mit Kreide bei 65°; Kp.₁₀ 80—83°, Kp. 194—195°; D.₂₀ 1,9729. — *Diacetyl*, CH₃CO·COCH₃, durch Kochen des Dibromketons mit W. und BaCO₃; Kp. 88°. — *Tribrommethyläthylketon*, C₄H₅Br₃O, konnte bei der Einw. von Brom auf Methyläthylketon gleichfalls in geringer Menge erhalten werden.

Einwirkung von PBr₅ und Brom auf Methylisopropylketon gemeinsam mit A. Wanscheidt. *Monobrommethylisopropylketon*, C₅H₉BrO (XX.), durch langsame Zugabe von Methylisopropylketon zu PBr₅ unter Kühlung und Abtreiben des Produktes nach Zers. durch Eis mittels Wasserdampf; Kp.₂₂ 49°, Kp.₇₆₀ 139°, D.₂₀ 1,3377. — Nebenbei entsteht *Dibrommethylisopropylketon*, C₅H₈Br₂O (XXI.), Kp.₁₈ 99°; F. 10°, D.₂₀ 1,8300. — *Tribrommethylisopropylketon*, C₅H₇Br₃O (XXII.), aus obigem Dibromketon mit PBr₅ durch Erwärmen auf 90°; farblose, glänzende Nadeln; F. 52°, Kp.₈ 110—115°, D.₂₁ 2,0510, D.₂₁ 2,2680; ll. in A., Ä., PAe., Bzl., Aceton. — Dieselben Bromketone kann man in besserer Ausbeute durch direkte Einw. von Brom auf das Keton erhalten: *Monobrommethylisopropylketon* (XX.) aus 30 g Methylisopropylketon und 60 g Brom in der Kälte; Ausbeute 95%. — *Dibrommethylisopropylketon* (XXI.) aus Monobromketon und Brom; Ausbeute 89%. — *Tribrommethylisopropylketon* (XXII.) aus 70 g Methylisopropylketon u. 400 g Brom unter Kühlung und Durchleiten von CO₂; gegen Schluß der Rk. wird auf dem Wasserbade erwärmt; Ausbeute 80%; als Nebenprod. entsteht *Tetrabrommethylisopropylketon*, C₅H₆Br₄O, Kp.₁₇ 157°, D.₂₁ 2,446. — *Dimethylacetylcarbinol*, C₆H₁₀O₂ (XXIII.) durch Erhitzen von Monobrommethylisopropylketon mit ameisen-saurem Kalium in methylalkoh. Lsg. auf 130° 10 Stdn. lang; Kp.₁₈ 50°, Kp. 141—142°, D.₂₁ 0,9338, D.₂₁ 0,9632; angenehm riechende Fl.; *Oxim*, C₆H₁₁NO₂, F. 85—86°, kleine Tafeln aus Lg.; *Hydrazon*, F. 83—85°, farblose Krystalle aus Chlf.-PAe.; leicht zersetzlich. *Semicarbazon*, C₆H₁₃N₃O₃, F. 165°, farblose Blättchen; ll. in W., h. A., unl. in Ä., Lg.; wl. in Bzl. — *Essigester des Dimethylacetylcarbinols*, C₇H₁₂O₃, aus dem Carbinol mit Essigsäureanhydrid u. 1 Tropfen H₂SO₄; Kp.₇₆₀ 170—171°; riecht

nach Terpentin. — Oxim, $C_7H_{13}NO_3$, F. 102—103°; wl. in W.; ll. Ä., Lg. — Die oben angenommene Struktur für das Dibromketon (XXI.) wird bewiesen durch die B. von: β -Dimethylacrylsäure, $C_5H_8O_2$ (XXIV.) aus 35 g Dibrommethylisopropylketon u. 26 g KOH in 60 ccm abs. A. unter Kühlung; F. 69,5—70°, Prismen aus W.; als Nebenprodukt wurde der Äthylester der β -Dimethylacrylsäure, $C_7H_{12}O_2$, erhalten; Kp. 151°, D.²¹₄ 0,9217. — Für die Struktur des Tribromketons (XXII.) spricht die Entstehung der β -Dimethylglycerinsäure: Isobutylester der β -Dimethylglycerinsäure, $C_9H_{18}O_4$, $(CH_3)_2 \cdot COH \cdot CHO \cdot COOC_4H_9$, aus dem Tribromketon mit KOH in alkoh. Lsg. u. nachfolgender Veresterung mit Isobutylalkohol, da die freie Säure sich nicht isolieren ließ; Kp. 231°. Kp.₁₁ 121°, D.²¹₄ 1,0774, D.²¹₄ 1,0752; dickflüssige M. von gewürzartigem Geruch. Bei der Dest. der freien, rohen S. mit H_2SO_4 konnten im Destillat *Oxyisobutyraldehyd* u. *Oxyisobuttersäure*, $(CH_3)_2 \cdot COH \cdot COOH$ (durch Oxydation des Aldehyds erhalten) nachgewiesen werden.



Einwirkung von PBr_5 auf Pinakolin gemeinsam mit T. Weltschkowska. Die Einw. verläuft einerseits normal unter B. der Dibromverb., andererseits unter Ersatz von Wasserstoff durch Brom, d. h. B. von Bromketonen. *Monobrompinakolin*, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{BrO}$ (XXV), aus 150 g Pinakolin u. 655 g PBr_5 unter Kühlung wie üblich; Kp._9 70—73°; D.^{20}_4 1,3274, D.^0_4 1,3508; Fl. von scharfem Geruch. — *Verbindung* (Ketonalkohol), $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$ (XXVI), aus Monobrompinakolin durch 40 stdg. Kochen mit W. u. BaCO_3 ; Kp._{12} 52,5°, Kp. 158—160°, F. 9,5°, D.^{20}_{20} 0,95295, D.^{20}_4 0,95164, D.^{15}_5 0,9576; färbt sich beim Stehen gelb; die Färbung verschwindet beim Abkühlen und bei der Krystallisation. — *Oxim*, $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2$, F. 89—90°. — *Oxazon*, $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_4$, F. 119—120°. — *Trimethyläthylidenmilchsäure*, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3$, durch Oxydation obiger Verb. (XXVI.) mit CuSO_4 u. KOH in 10%ig. Lsg. bei 75—90°; F. 86—87°; leicht zersetzliche Krystalle aus A. — *Dibrompinakolin*, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{O}$, $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CO}\cdot\text{CHBr}_2$, entsteht als zweites Prod. bei der Einw. von PBr_5 auf Pinakolin; F. 74,5 bis 75°. — *Dibromverbindung*, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{Br}_2$ (XXVIII.), entsteht neben Monobrompinakolin (siehe oben!); F. 191—191,5°; gibt mit alkoh. KOH tertiäres *Butylacetylen*.

Einwirkung von PBr_5 auf Äthylisopropylketon gemeinsam mit D. Sziborski. *Monobromäthylisopropylketon*, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{BrO}$ (XXIX.), aus Äthylisopropylketon u. PBr_5 unter Kühlung wie üblich; Kp._{18} 50—53°, D.^{20}_4 1,2847, D.^0_4 1,3098. — *Dibromäthylisopropylketon*, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{O}$ (XXX.), entsteht neben dem Monobromketon. — *Verbindung* (Ketonalkohol), $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$ (XXXI.), aus dem Monobromketon durch Kochen mit W. u. frischgefälltem BaCO_3 ; Kp._{100} 95—97°, D.^0_4 0,9548, D.^{20}_4 0,9446, D.^{20}_{20} 0,9405.

Einwirkung von PBr_5 auf Äthyltertiärbutylketon gemeinsam mit P. Aschmarin. *Äthylbutylcarbinol*, $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}$ (XXXII.), aus tertiärem Butylchlorid, Mg und Propionsäurealdehyd nach GRIGNARD; Kp._{18} 42—44°, Kp. 132—135°, D.^0_4 0,84078, D.^{20}_4 0,82462; riecht campherartig. — *Essigester*, $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2$, aus dem Carbinol mit Essigsäureanhydrid; Kp._{770} 157—159°, riecht fruchtartig. — *Äthylbutylketon*, $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$ (XXXIII.), durch Oxydation des Äthylbutylcarbinols mit Chromsäuregemisch; Kp._{789} 125—126°, D.^0_4 0,8303, D.^{20}_4 0,8125. — *Semicarbazon*, $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}$, F. 144°; Krystalle aus A. — *Monobromäthylbutylketon*, $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{BrO}$ (XXXIV.), aus 20 g Äthylbutylketon u. 80 g PBr_5 unter Kühlung wie üblich; zur Mäßigung der Rk. wurde Pae. zugefügt; Kp._{11} 67,5—68,5°, D.^0_4 1,2687, D.^{20}_4 1,2456; Ausbeute 60%. — *Dibromäthylbutylketon*, $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{O}$ (XXXV.), aus Monobromketon mit PBr_5 bei 60—70°; Kp._{10} 77,5—79°, D.^0_4 1,5955, D.^{20}_4 1,5674. — *Essigsäureester des Methyltrimethylacetylcarbinols*, $(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O})\text{OCOCH}_3$, aus Monobromäthylbutylcarbinol u. Kaliumacetat in alkoh. Lsg. in der Wärme; Kp. 189—191°. — *Methyltrimethylacetylcarbinol*, $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$ (XXXVI.), durch Verseifen des Esters mit Pottaschelsg.; Kp._{100} 100—101,5°; D.^0_4 0,9483, D.^{20}_4 0,9301; riecht nach Campher. — *Semicarbazon*, $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}$, existiert in 2 Modifikationen: 1. F. 98—100°, aus h. A., u. 2. F. 135°, aus h. Bzl.; beim Erwärmen des Gemisches beider auf 80° entsteht nur die erste Modifikation.

Einwirkung von Brom und PBr_5 auf Isobutyron; Mono- und Dibromisobutyron und einige Derivate, gemeinsam mit A. Umnowa. *Monobromisobutyron*, $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{BrO}$ (XXXVII.), aus 40 g Isobutyron und 56 g Brom in Ggw. von 150 cem W. u. 80 g Marmor unter Schütteln und Erwärmen auf 60°; Kp. 166—168°, Kp._{10} 50—51°; D.^0_4 1,2763, D.^{20}_4 1,2636, Ausbeute 39 g.

Der entsprechende Ketonalkohol, α -Oxyisobutyron, entsteht aus dem Bromketon durch Kochen mit Pottaschelsg.; Kp. 163—164°; *Semicarbazon*, F. 193°, Zers. — *Dibromisobutyron*, $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{O}$ (XXXVIII.), aus Monobromisobutyron u. PBr_5 bei 40—50°; Kp. 84—85°; D.^0_4 1,6441, D.^{20}_4 1,6174; riecht nach Campher. — *Dioxyisobutyron* (*Tetramethylidioxyaceton*), $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_3$ (XXXIX.), durch Kochen von Dibromisobutyron mit Pottaschelsg. 36 Stdn. lang; Kp._{11} 101,5—102°, F. 42—43°, rhombische Tafeln; *Essigester des Tetramethylidioxyacetons*, $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_3(\text{OCCH}_3)_2$, aus Dioxyisobutyron u. Essigsäureanhydrid bei 140° 5 Stdn. lang; Kp._{12} 121—122°, F. 51—52°. —

Pentamethylglycerin, $C_8H_{18}O_8$ (XL), aus Dioxyisobutyron, Mg und Jodmethyl nach GRIGNARD; F. 118—119°, Prismen aus A., Ausbeute 64%; wl. in Ä., W.; beim Kochen mit verd. H_2SO_4 (2%/ig) entstehen *Aceton* und *Methylisopropylketon*.

Einwirkung von PBr_5 auf Pentamethylacetone, gemeinsam mit G. Brilliant, *Monobrompentamethylacetone*, $C_8H_{15}BrO$ (XLI), aus Pentamethylacetone und PBr_5 , bei schwachem Erwärmen wie üblich; Kp.₄₀ 91—93°, Kp.₁₉ 62—64°, D.⁰ 1,2441, D.²⁰ 1,2233. — *Oxoctenol*, $C_8H_{16}O_2$ (XLII), beim Kochen von Monobrompentamethylacetone mit Pottaschelsg. (10%/ig).

Einwirkung von Brom und PBr_5 auf Isopropylisobutylketone, gemeinsam mit A. Sacharowa. *Isopropylisobutylcarbinol*, $C_8H_{18}O$, aus Isobutylbromid, Mg und Isobutyraldehyd nach GRIGNARD; Kp. 156°, D.⁰ 0,8325, D.²⁰ 0,822; Ausbeute 47%. — *Isopropylisobutylketone*, $C_8H_{16}O$ (XLIII), durch Oxydation von Isopropylisobutylcarbinol mit Chromsäuregemisch. Kp. 147—148°, D.⁰ 0,82705, D.²⁰ 0,81223. — *Monobromisopropylisobutylketone*, $C_8H_{15}BrO$ (XLIV), aus Isopropylisobutylketone mit Brom oder PBr_5 , wie üblich; Kp.₁₃ 75—78°, D.⁰ 1,2187, D.²⁰ 1,1979. — *Dimethylisobutylcarbinol*, $C_8H_{18}O_2$ (XLV), durch Erwärmen des Monobromketons mit Ameisensäurem Kalium und Methylalkohol auf 120° 10 Stdn. lang. Kp.₁₃ 67—70°, D.⁰ 0,9159, D.²⁰ 0,8962, Ausbeute 62%. — *Semicarbazone*, $C_8H_{19}O_2N_2$, F. 126°. — Bei der Oxydation des Carbinols mit CrO_3 -Lsg. in Ggw. von $KHSO_4$ entstand *Isovaleriansäure*. — *Dibromisopropylisobutylketone*, $C_8H_{14}Br_2O$, entsteht als Nebenprod. bei der D. des Monobromketons; Kp.₂₁ 103—105°.

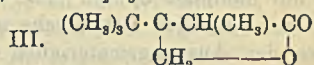
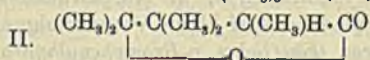
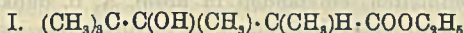
Einwirkung von PBr_5 auf Phenylisopropylketone, gemeinsam mit N. Mandryka. *Phenylisopropylcarbinol*, $C_{10}H_{14}O$ (XLVI), aus Isopropylbromid, Mg und Benzaldehyd nach GRIGNARD; Kp.₁₃ 110—111°, D.⁰ 0,9933, D.²⁰ 0,9790. — *Essigester des Phenylisopropylcarbinols*, $C_{12}H_{18}O_2$, aus dem Carbinol mit Essigsäureanhydrid bei 140°; Kp.₁₆ 118—120°. — *Phenylisopropylketone*, $C_{10}H_{12}O$ (XLVII), durch Oxydation des Carbinols nach BECKMANN (LIEBIGS Ann. 250. 325); Kp.₁₀ 95—98°; D.⁰ 0,9996, D.²⁰ 0,9848. — *Semicarbazone*, $C_{11}H_{15}N_2O$, F. 166—167°, Krystalle aus A. — *Monobromphenylisopropylketone*, $C_{10}H_{11}BrO$ (XLVIII), aus 25 g Phenylisopropylketone und PBr_5 , wie üblich; Kp.₁₂ 129—130°, D.⁰ 1,3845, D.²⁰ 1,3652, Ausbeute 71%. — *Dimethylbenzoylcarbinol*, $C_{10}H_{12}O_2$ (XLIX), durch Kochen von Monobromphenylisopropylketone mit W. aus frischem $BaCO_3$; Kp.₉ 116—118°, D.⁰ 1,0928, D.²⁰ 1,0775; beim Stehen im zugeschmolzenen Rohr einige Monate lang scheiden sich Krystalle vom F. 185—186° ab, l. in Ä., Verb. $C_{20}H_{22}O_3$, für die Vf. die Formel L. oder LI. annimmt.

Einwirkung von PBr_5 auf Methylcyclohexylketone, gemeinsam mit L. Kolotowa. *Monobrommethylcyclohexylketone*, $C_8H_{13}BrO$ (LII), aus Methylcyclohexylketone und PBr_5 , unter Kühlung wie üblich; K.₁₃ 97—100°, Ausbeute 70%. — Das Bromketone entsteht auch durch direkte Einw. von Brom auf das Ketone bei 65—75°. — *Acetylcyclohexencarbinol*, $C_8H_{14}O_2$ (LIII), durch Kochen des Bromketons mit Pottaschelsg. (10%/ig.); Kp.₁₈ 92—94°, D.⁰ 1,04259, D.²⁰ 1,02569. — Bei der Oxydation mit CrO_3 in W. und $KHSO_4$ entsteht *Cyclohexanon* und *Essigsäure*. — *Semicarbazone*, $C_8H_{17}N_2O_2$, F. 102° unter Zers.

Einwirkung von PBr_5 auf Isopropylcyclohexylketone, gemeinsam mit M. Charitonowa. *Isopropylcyclohexylketone*, $C_{10}H_{18}O$ (LIV), durch Oxydation von Isopropylcyclohexylcarbinol mit Chromsäuregemisch erhalten; Kp.₁₁ 83°. — *Monobromisopropylcyclohexylketone*, $C_{10}H_{17}BrO$ (LV), aus Isopropylcyclohexylketone u. PBr_5 , mit P.Ae. wie üblich; zum Schluß wird auf 60° erwärmt; Kp.₁₀ 111—112°, F. 29°, Krystalle aus A. — *Dimethylhexahydrobenzoylcarbinol*, $C_{10}H_{18}O_2$ (LVI), durch Kochen von Monobromisopropylcyclohexylketone mit Pottaschelsg. (10%/ig.) 2 Wochen lang; Kp.₁₁ 97—98°, D.⁰ 0,9764, D.²⁰ 0,9555; Ausbeute 70%. — *Semicarbazone*, $C_{11}H_{21}N_2O_2$, F. 183°. — Das Carbinol (LVI) gibt bei der Oxydation mit CrO_3 in

wss. Lsg. (10⁰/_{ig.}) in Ggw. von KHSO₄, Hexahydrobenzoesäure und Essigsäure. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 44. 1339—95. 3/11. 1912. Petersburg. Lab. d. Univ. und der höheren Frauenkurse.) FRÖHLICH.

N. Bunge, Über die Einwirkung von Zink auf ein Gemisch von Pinacolin und α -Brompropionsäureester. α -Methyl- β -methylpseudobutyläthylenmilchsäureäthylester I.), C₁₁H₂₀O₃, aus 50 g Pinacolin, 90 g α -Brompropionsäureester und Kupferzinkpaar oder Zink bei Zimmertemp., eventuell unter Kühlung, durch 3-wöchentliches Stehenlassen; Kp.₃₀ 117°; D.²⁰₄ 0,960 34; n²⁰ = 1,440 39; riecht nach Terpentin. — α -Methyl- β -methylpseudobutyläthylenmilchsäure, C₉H₁₈O₃, aus obigem Ester durch Verseifen mit Kalilauge (10⁰/_{ig.}) oder Barythydrat in der Wärme; Rhomboeder aus A.-W.; F. 109,5—110,5°; ll. in den meisten Solvenzien. — KC₉H₁₇O₃, glasartige M.



— Ba(C₉H₁₇O₃)₂, gummiartige, ll. M. — Ca(C₉H₁₇O₃)₂, kleine Nadeln, in h. W. weniger l. als in k. — AgC₉H₁₇O₃, Krystalle aus W. — Verb. C₉H₁₆O₂ (Pentamethylbutyrolacton?) (II.) oder (III.), aus Pinacolin, α -Brompropionsäureester u. Zink bei 50—70°, F. 65—66°, große Krystalle, wl. in W., wl. in k. Sodalslg.; entsteht auch durch Kochen obiger S. oder ihres Esters mit verd. H₂SO₄; löst sich beim Kochen in 25⁰/_{ig.} Kalilauge und wird von CO₂ wieder ausgefällt. — KC₉H₁₇O₃, farbloses Pulver, wird in wss. Lsg. langsam hydrolysiert unter B. des Lactons. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 44. 1776—88. 8/12. [November] 1912. Kiew. Organ. Lab. d. Univ.) FRÖHLICH.

G. Calcagni und **L. Bernardini**, Basizität organischer Säuren, welche alkoholische Hydroxyle enthalten. In Fortsetzung der Studien OSTWALDS über die Affinitätsgrößen organischer SS. (Ztschr. f. physik. Ch. 3. 170. 241. 369; C. 89. I. 662. 774; II. 14) haben sich Vff. mit dem Einfluß des alkoh. Hydroxyls auf diese Größe beschäftigt. Als Mittel zur Best. dienten Leitfähigkeitsmessungen, welche in verschiedenen Konzentrationen während der Neutralisation der Oxyssäuren angestellt wurden. Zur Neutralisation diente NH₃, weil bei diesem der Neutralisationspunkt schärfer hervortritt. Als SS. dienen Glycolsäure, Milchsäure, α -Oxybuttersäure, Oxyisobuttersäure, Äpfelsäure, Weinsäure und Citronensäure, die sich in festem Zustande völlig rein und wasserfrei erhalten lassen. Die Lsgg. wurden gravimetrisch hergestellt und dann durch Titration mit KOH und Phenolphthalein aufs genaueste kontrolliert. Die Normalität der Lsgg. wurde ausschließlich auf Grund der vorhandenen Carboxyle berechnet. Die Messungen wurden nach der Neutralisation noch bis zu einem starken Überschuß an NH₃ fortgesetzt. Die Resultate sind in Tabellen und Leitfähigkeitskurven niedergelegt, betreffs deren auf das Original verwiesen sei. Von den Folgerungen der Vff. sei folgendes hervorgehoben: Alle angewendeten SS. lassen sich sehr gut mit KOH und Phenolphthalein titrieren. Die Neutralisationskurve zeigt so viele Knicke, als der Zahl der Carboxyle entspricht, ein Einfluß der Alkoholgruppe ließ sich nicht konstatieren. Dieses Resultat erklären Vff. mit der weitgehenden Hydrolyse, welche Salze schwacher SS. und Basen in so verd. Lsgg. erleiden. Von den Knicken der Neutralisationskurven ist der letzte (der Punkt völliger Neutralität) der markanteste von da ab verläuft die Kurve ziemlich parallel der Abszissenachse, ein Beweis, daß auch das in Überschuß vorhandene NH₃ nur sehr wenig Ionen in die Lsg.

entsendet. Einen entscheidenden Beweis für oder gegen den Einfluß der Alkoholhydroxyle organischer SS. auf deren Stärke haben Vf. also nicht erbringen können. (Gazz. chim. ital. 43. I. 1—11. 30/1. Rom. Chem. Inst. d. Kgl. Univ.) CZENSNY.

G. Goldschmiedt und Ernst Zerner, *Über die Einwirkung von p-Bromphenylhydrazin auf Glucuron*. Die von NEUBERG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 2395; C. 99. II. 767) beschriebene *p-Bromphenylhydrazinverb. der Glucuronsäure* konnte weder nach der Vorschrift dieses Autors, noch unter mannigfaltig variierten Versuchsbedingungen erhalten werden. Beim Arbeiten mit Salzen der Glucuronsäure oder aber mit Glucuronlsgg. und salzsaurem p-Bromphenylhydrazin + Natriumacetat entstanden Fällungen, die in ihrem Äußeren der NEUBERGSchen Beschreibung entsprachen; sobald aber die Lsgg., aus welchen die Verb. sich ausscheiden sollte, keine Metallionen enthielten, entstanden in absol. A. ll. dunkelbraune Schmierer, die nur minimale Spuren eines hellgelben, kristallinischen, wl. Nd. zurückließen; letzterer hinterließ stets Asche und seine B. ist daher auf kleine Verunreinigungen eines der Ausgangsmaterialien zurückzuführen (*käufliches p-Bromphenylhydrazin*, auch solches vom richtigen F., hinterläßt ca. 1% Asche).

In ähnlicher Weise wie bei der Darst. von NEUBERGS p-Bromphenylhydrazinverb. der Glucuronsäure erhielten die Vf. Salze der *p-Bromphenylosazonglucuronsäure*, $\text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Br}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CO}_2\text{Me}$. Insbesondere entsteht das Bariumsalz leicht und sicher in guter Ausbeute, so daß der *Nachweis der Glucuronsäure* sich durch Überführung in p-bromphenylosazonglucuronsaures Ba besser erbringen läßt als durch die NEUBERGSche Rk. — $\text{Na} \cdot \text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{N}_4\text{Br}_2$, aus Glucuron oder glucuronsaurem Na mit salzsaurem p-Bromphenylhydrazin und Natriumacetat; gelbe Nadelchen (aus 60%ig. A.), ll. in Pyridin, durch W. gelatinös gefällt. Spezifische Drehung -259° . — Zur Darst. des Bariumsalzes versetzt man eine Lsg. von 1 g Glucuron in 100 ccm W. mit Barytwasser bis zur bleibenden alkal. Rk., leitet zur Abscheidung das überschüssige $\text{Ba}(\text{OH})_2$ Kohlensäure ein, erwärmt einige Zeit auf dem Wasserbade, setzt dem Filtrat eine Aufkochung von 4 g p-Bromphenylhydrazinchlorhydrat und 6 g krist. Bariumacetat in 100 ccm W. zu, erhitzt ca. 2 Minuten im Wasserbade, filtriert, gibt zum Filtrat 3 ccm Eg. und erhitzt wieder im sd. Wasserbade. — $\text{Ba} \cdot \text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{N}_4\text{Br}_2$, hellgelbe, mkr. Nadeln (aus sd. 60%ig. A., worin es wl. ist), F. 215—217° unter Zers. nach vorheriger Bräunung. Hygroskopisch, wl. in Pyridin; die Lsg. erstarrt beim Erkalten gelatinös und wird auch durch Wasser gelatinös gefällt. — $\text{Ca} \cdot \text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{N}_4\text{Br}_2$, in Darst. und Eigenschaften dem Bariumsalz ähnlich. Dasselbe ist bei dem Kalium-, Zink- und Bleisalz der Fall, die unter analogen Verhältnissen erhalten werden und sich nur wenig voneinander unterscheiden. (Monatshefte f. Chemie 33. 1217—31. 2/12. [11/7.*] 1912. Wien. II. Chem. Univ.-Lab.) HÖHN.

Ad. Jolles, *Bemerkung zur Darstellung der p-Bromphenylhydrazinverbindung der Glucuronsäure nach Neuberg*. Mit Rücksicht auf die Beobachtungen von GOLDSCHMIEDT, ZERNER (vgl. vorstehendes Referat) bei der Nachprüfung der NEUBERGSchen Rk. teilt Vf. seine Erfahrungen hierüber mit. Geringe Verunreinigung des *p-Bromphenylhydrazins* kann leicht das Ausbleiben der gelben Nadeln verursachen. Die Rk. läßt sich ohne weiteres erzielen, wenn man das käufliche, salzsaure p-Bromphenylhydrazin 2-mal umkristallisiert und die schneeweiße Substanz sofort oder nach dem Aufbewahren im Vakuum für die Rk. verwendet. Vf. verfährt folgendermaßen: 100 ccm einer 0,95%ig. Glucuronsäurelsg. werden mit 2 g salzsaurem p-Bromphenylhydrazin und 2,4 g Na-Acetate (beides in h. W. gel.) versetzt und 5—10 Min. erwärmt. Alsdann erfolgt die Ausscheidung der hellgelben, gold-

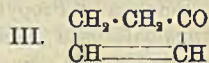
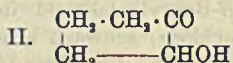
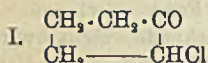
glänzenden Nadeln prompt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3280—81. 23/11. [8/11.] 1912.) JOST.

Em. Bourquelot und H. Hérissé, *Synthetisierende Reaktion zwischen Galaktose und Äthylalkohol unter dem Einfluß von Kefir*. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 7. 110—12. 1/2. — C. 1913. I. 604.) DÜSTERBEHN.

Em. Bourquelot, H. Hérissé und M. Bridel, *Synthesen der Alkylgalaktoside mit Hilfe von Emulsin. β -Propyl- und β -Benzylgalaktosid*. (Vgl. BOURQUELOT u. HÉRISSEY, C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 731; C. 1912. II. 2062.) In analoger Weise ließen sich aus wss. Propyl-, bezw. Benzylalkohol und Galaktose in Ggw. von Emulsin β -Propyl- und β -Benzylgalaktosid in reiner Form gewinnen. — β -Propylgalaktosid, weiße, geruchlose, schwach bitter schmeckende, nicht hygroskopische Nadeln aus Aceton, F. 105—106° (korr.), sl. in W. und A., $[\alpha]_D = -8^\circ 86'$ (in W., $p = 0,3386$, $v = 15$), reduziert FEHLINGSche Lsg. sehr schwach, wird in wss. Lsg. durch Emulsin gespalten. — β -Benzylgalaktosid, weiße, geruchlose, unangenehm bitter schmeckende, nicht hygroskopische Nadeln aus Aceton, schm. nach dem Trocknen über H_2SO_4 bei 100—101°, nach dem Wiedererstarren der geschmolzenen M. erst bei 119—120°, $[\alpha]_D = -25^\circ 05'$ (in W., $p = 2,9933$), sl. in W., reduziert FEHLINGSche Lsg. nur in Spuren, wird durch 2,5%ig. H_2SO_4 auf dem Wasserbade, ebenso durch Emulsin in wss. Lsg. hydrolysiert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 330—32. [27/1.*]) DÜSTERBEHN.

H. Freundlich und A. N. Seal, *Über einige Eigenschaften des Rhodanions*. Es wurde nachgewiesen, daß die Rhodanide an dem einen Ende der *lyotropen Reihe* (vgl. FREUNDLICH, Capillarchemie, S. 54. 410) stehen, an welchem die nicht wasserbindenden Stoffe sich befinden, welches also dem Sulfatende entgegengesetzt ist. (Die Zurückführung der *lyotropen Eigenschaften* auf die Hydratation dürfte zweckmäßiger sein, als der Vers., sie unmittelbar aus Veränderungen des Binnendrucks des Lösungsmittels durch den gelösten Stoff zu erklären.) Zu den Verss. wurde Rhodankalium verwendet. Als Vergleichsstoff diente Kaliumchlorid, da das Chlorid ungefähr in der Mitte der lyotropen Reihe der Anionen steht. Folgende Eigenschaften bestätigen die oben angegebene Stellung des Rhodanions in der lyotropen Reihe. 1. Die Löslichkeitsbeeinflussung (untersucht an *Benzoesäure* in W. bei 25°; Löslichkeit 27,99 Millimol im l; KSCN verursacht eine geringe Löslichkeitserhöhung, KCl eine beträchtliche Löslichkeitserniedrigung); 2. die Beeinflussung der Oberflächenspannung gegenüber Wasser — Luft; Rhodankalium erhöht merklich weniger als KCl; 3. die Beeinflussung der Grenzflächen- spannung $Hg-H_2O$; 4. die Adsorbierbarkeit durch Blutkohle; die des KSCN ist viel größer als die des KCl; 5. die Reaktionsgeschwindigkeit; es müßten Rhodanide eine Rk. in basischer Lsg. stärker hemmen, als Chloride, in saurer Lsg. sie stärker beschleunigen; die erste Vermutung bestätigte sich bei der Unters. der Einw. auf die Verseifung von Essigsäureäthylester durch NaOH; dagegen entsprach die Beschleunigung des Zerfalls von Essigsäuremethylester durch HCl nicht der Erwartung; 6. die Beeinflussung der zeitlichen Zunahme der Zähigkeit von Gelatinesolen; wasserbindende Stoffe (Sulfate) begünstigen die Gelbildung, nicht wasserbindende (Rhodanide) begünstigen die Solbildung und benachteiligen die Gelbildung. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 11. 257—63. Dezember [29/10.] 1912. Phys.-chem. Inst. Leipzig. u. phys.-chem. Inst. Techn. Hochschule Braunschweig.) BLOCH.

Marcel Godchot und Félix Taboury, *Über das α -Chlorcyclopentanon und seine Derivate*. (Vgl. S. 606.) Behandelt man Cyclopentanon im diffusen Licht bei einer 25° nicht übersteigenden Temp. mit der berechneten Menge Chlor, so erhält man das α -Chlorcyclopentanon, C_5H_7OCl (I.), Fl., Kp.₁₀ 80°, D.¹⁴ 1,870, $n_D^{14} = 1,4782$, Mol.-Ref. 28,26, ber. 28,13. Erhitzt man dieses Monochlorderivat mit W. mit oder ohne Zusatz von $BaCO_3$ auf 100°, so geht es in das *Cyclopentanon-1-ol-2*, $C_5H_8O_2$ (II.), über; sirupöse Fl., Kp.₁₂ 80°, erstarrt bei -23° noch nicht, D. 1,1680, ll. in W. und den üblichen Lösungsmitteln, gibt mit KOH eine rötlichbraune, mit $FeCl_3$ eine violettrote Färbung, rötet Lackmoid. Phenylhydrazon, gelbliche Nadeln, F. 142—143°, wl. in k. Bzl. Semicarbazon, gelbes Pulver, zers. sich gegen 170°, ohne zu schm., unl. in A. Durch 1%ig. $KMnO_4$ -Lsg. wird das Cyclopentanonol zu Glutarsäure oxydiert. — Unterwirft man das obige Chlorcyclopentanon der Dest.



unter gewöhnlichem Druck, am besten in Ggw. von überschüssigem Diäthylanilin, so erhält man das *Cyclopentanon*, C_5H_8O (III.), farblose, angenehm riechende Fl., Kp. 135—136°, Kp.₁₂ 40°, zl. in W., verbindet sich leicht mit Na-Disulfit zu einer krystallinischen Verb. Semicarbazon, farblose Blättchen, F. 214—215°, wl. in k. A. Oxim, lange Nadeln, F. 52—53°. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 332—34. [27/1.*])

DÜSTERBEHN.

Hermann Suida, *Beiträge zur Oxydation von Benzolkohlenwasserstoffen. III. Mitteilung über chemische Lichtwirkungen*. (Vgl. S. 917 u. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2909; C. 1912. II. 1910.) Bei Prüfung der Frage, ob bei der Autoxydation von Benzolhomologen ähnlich wie bei ungesättigten Verb. und Aldehyden als erste Reaktionsstufen Peroxyde gebildet werden, ergab sich, daß tatsächlich alle überprüften Substanzen, die überhaupt der Autoxydation unterliegen, zunächst den O in aktiver Form anlagern, bezw. *Peroxyde* bilden. Da Benzol selbst keine solchen Eigenschaften deutlich erkennen läßt, ist anzunehmen, daß die Anlagerungsfähigkeit der Methylgruppe besonders zukommt. Untersucht wurden *Toluol*, die *Xylole*, *Nitrotoluole*, *Nitrobenzol* und *Nitro-m-xylol*. Die Autoxydation wird wesentlich beeinflusst durch andere am Benzolkern haftende Gruppen und alle jene Umstände, die bei der Oxydation von Methylgruppen durch kräftige Oxydationsmittel fördernd oder hindernd wirken, und die man sonst mit dem Sammelnamen „sterische Beeinflussungen“ bezeichnet. — Die als primäre Oxydationsprodd. auftretenden Peroxyde sind zwar nicht abcheidbar, doch bietet ihre Eigenschaft, an bestimmte Reduktionsmittel leicht ein Atom O abzugeben, ein Mittel, innerhalb gewisser Grenzen die Oxydationsgeschwindigkeit zu verfolgen. Für die Anwendbarkeit dieser Daten spricht das Beispiel einer am *Nitro-m-xylol*, ($CH_3 : CH_3 : NO_2 = 1 : 3 : 4$), beobachteten Oxydationsbehinderung, indem mit CrO_3 in Eg. und Essigsäureanhydrid nach THIELE und WINTER nicht Nitroisophthalaldehyd, sondern *p-Nitro-m-toluylaldehyd* neben seiner Carbonsäure entsteht; während p- und schwieriger o-Nitrotoluol auf diese Weise die entsprechenden Aldehyde liefern, verhindert die Kombination beider die Oxydation der einen Methylgruppe. Dementsprechend nähert sich das Verhalten des Nitro-m-xylols bei der Autoxydation im Licht dem des p-Nitrotoluols, bleibt aber hinter diesem zurück.

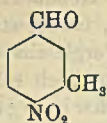
Für qualitative Verss. verwendet Vf. eine 1000-kerzige Quarzlampe; die zu prüfenden Substanzen werden in ca. 10 cm Entfernung in gleichstarken, mit Baumwolle lose verschlossenen Eprouvetten aufgestellt. Die Strahlung bewirkt zugleich eine Erwärmung auf 70—80°, wodurch es nötig wird, die verdampfende Substanz

fortwährend zu ersetzen. Glasgefäße als Substanzbehälter fördern dabei gegenüber Quarzgefäßen die Rk. bedeutend; in Quarzgefäßen gehen außerdem Nebenrkk. — offenbar die Wrkg. der Strahlen von $300 \mu\mu$ abwärts — vor sich, indem starke Verfarbung u. Verharzung des KW-stoffes eintritt. — Zu genauen Vergleichsverss. verwendet man besser Sonnenlicht, obwohl die Einw. dabei nicht so rasch erfolgt wie vor der Quarzlampe. — Zur Messung der Oxydationsgeschwindigkeit schüttelt man die zu vergleichenden Substanzen zugleich mit den entsprechenden Blindproben mit je 20 ccm einer Kaliumjodidlsg. (20 g KJ in 600 ccm W.) u. 4 ccm verd. H_2SO_4 , 5—8 Stdn., läßt mindestens 12 Stdn. stehen, und titriert das ausgeschiedene Jod unter Stärkezusatz mit $\frac{1}{20}$ -n. Natriumthiosulfatlsg. Substanzen, die sehr starke Peroxydbildung zeigen, scheiden schon beim Zusammenbringen mit saurer Jodkaliumlsg. Jod aus. — In den meisten Fällen verläuft parallel mit der B. von Peroxyd auch eine Säurebildung, die indes nicht, oder zum mindesten nicht ausschließlich einer B. von Carbonsäuren unter Zerfall des primär entstandenen Peroxyds zugeschrieben werden kann, da sonst bei künstlicher Zerstörung des Peroxyds die Acidität zunehmen oder gleichbleiben müßte, während sie tatsächlich parallel mit der Peroxydreaktion abnimmt; sie kommt also wenigstens zum Teil peroxydartigen Verb. zu, die beim Erwärmen sich entweder anhydrieren, oder unter B. neutraler Oxydationsprodd. (Alkohole, Aldehyde) zerfallen. — Das durch die Quarzlampe gebildete Ozon, sowie eine Vorbelichtung der zugeführten Luft beeinflussen den Verlauf der Autoxydation nicht, während eine künstliche Zuführung von O die Rk. gegenüber der bloßen Difusion durch die kleine Flüssigkeitsoberfläche wesentlich fördert.

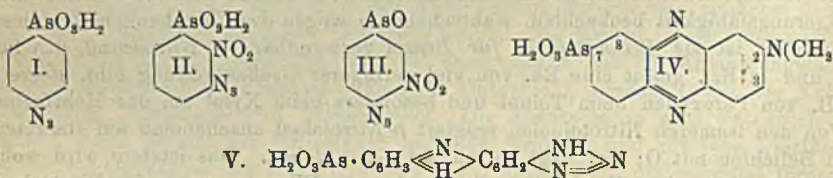
Gegenüber dem nahezu völlig passiven Verh. des Benzols nimmt die Reaktionsfähigkeit mit steigender Zahl der Methylgruppen rapid zu; so lagert *Xylol* im Vergleich zum *Toluol* eine vielfache Menge O an, und zwar zeigt hier wieder *p-Xylol* die größte Aktivität. Eine p-ständige *Methylgruppe* steigert also die Reaktionsfähigkeit einer zweiten erheblich. Bei technischem Benzol ließ sich eine starke Anlagerungsfähigkeit beobachten, wahrscheinlich wegen des Thiophengehalts; diese Eigenschaft ist als *Reinheitsprobe für Benzol* verwendbar. — *Nitrobenzol*, das für sich und in Bzl. gelöst eine Rk. von viel geringerer Größenordnung gibt, steigert die B. von Peroxyden beim Toluol und besonders beim *Xylol* um das Mehrfache. — Von den isomeren Nitrotoluolen reagiert *p-Nitrotoluol* anscheinend am stärksten beim Belichten mit O; ihm folgt *m*-, zuletzt *o-Nitrotoluol*. Das letztere wird wohl durch das Licht ohne Zutritt von O umgelagert. Wie sich *o*- und *p*-Nitrotoluol für sich unterscheiden, bringen sie auch, in geringer Menge in *Xylol* anwesend, eine gleiche Wrkg. hervor. — In demselben Maße, wie der Gehalt an Peroxyden, steigert sich die Acidität mit wachsender Zahl der Methylgruppen. Soweit sie durch Peroxydverb. verursacht wird, darf sie bei Beurteilung der Oxydationsgeschwindigkeit nicht zur Sauerstoffzahl addiert werden; wo aber, wie bei *o*-Nitrotoluol, der Gehalt an aktivem O nicht steigt, ist sie mit Sicherheit als Oxydationswrkg. für sich einzurechnen, u. auf die B. von Carbonsäuren zurückzuführen. — Im Dunkeln sind die Peroxyde relativ sehr beständig; auch die relativ geringe Abnahme des aktiven O beim Behandeln im Dunkeln mit Wärme zeigt, daß die Sekundärkk. (B. saurer Prodd.) wesentlich durch Lichtwrkg. eingeleitet werden. Kochen bewirkt Abnahme des aktiven Sauerstoffs und der Acidität. Schütteln mit Alkali bewirkt eine Abnahme an aktivem O, aber eine Zunahme der Acidität. W. übt diese Wirkung nicht aus.

Die Oxydation des Nitro-*m*-xylols, ($CH_3 : CH_3 : NO_2 = 1 : 3 : 4$), erfolgt durch Zusatz von CrO_3 während 7 Stdn. zu einer Lsg. derselben in einem Gemisch von Essigsäureanhydrid, Eg. und konz. H_2SO_4 bei 5—10° und 12-stdg. Stehen; man gießt dann in W., entsäuert das Aldehydacetat enthaltende Öl mit Sodalsg. und

kocht 3 Stdn. mit HCl (1:1). *p*-Nitro-*m*-toluylaldehyd, $C_8H_7O_4N$ (Formel nebenst.), hellgelbe, flache Stäbchen (mit PAe.), F. 64° , aus W. fast farblos krystallisierend, sl. in A., Bzl., Ä., Chlf. u. Aceton. Gibt mit Dichromat und H_2SO_4 6-Nitro-1-methylbenzol-3-carbonsäure. — Phenylhydrazon, F. 108° . — Diacetat des Aldehyds, $C_{13}H_{13}O_6N$, hellgelbe Nadelchen (aus verd. A.), F. 80° bis 82° . — 6-Nitro-1-methylbenzol-3-carbonsäure ist auch in den zum Entsäuern des rohen Aldehydacetatöls verwendeten Sodalsgg. enthalten. Die Annahme, daß bei Verwendung von CrO_3 in Essigsäureanhydrid die Oxydation infolge der Acetatbildung nicht weiter als bis zur Aldehydgruppe schreite, ist demnach nicht allgemein gültig. (Monatshefte f. Chemie 33. 1255—84. 2/12. [11/7.*] 1912. Wien. Photochem. Lab. der Graphischen Lehr- und Versuchsanst.) HÖHN.



P. Karrer, Zur Kenntnis aromatischer Arsenverbindungen. III. Über Diazimidarylarsensäuren und einige ihrer Derivate. (II.: Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2359; C. 1912. II. 1629.) Die Aminoarylarsensäuren und ihre Derivate lassen sich ganz allgemein außerordentlich leicht in die entsprechenden Diazimide überführen. Diese Körper sind alle sehr lichtempfindlich; auch im diffusen Licht färben sich die farblosen oder schwach gelben Substanzen bald rot bis rotbraun. Sie sind gegen H_2SO_4 sehr beständig und können damit nicht in Aminophenole übergeführt werden. — Die o-nitrierten Diazimide lagern sich beim Erwärmen unter Abspaltung von N in o-Dinitroverbb. um (vgl. ZINCKE, SCHWARZ, LIEBIGS Ann. 307. 37; C. 99. II. 303). Diese zeigen interessante Kondensationsfähigkeit (vgl. den experimentellen Teil). — Von den biologischen Eigenschaften der Diazimidphenylarsensäuren sei hervorgehoben, daß z. B. die 3-Nitro-4-diazimidphenyl-1-arsinsäure erheblich weniger toxisch ist als die *p*-Diazimidphenyl-1-arsinsäure, während sonst die Nitrogruppe die Toxizität ganz allgemein beträchtlich erhöht.



Experimenteller Teil. *p*-Diazimidphenyl-1-arsinsäure, $C_6H_6O_3N_3As$ (I.), B. aus 108,5 g *p*-Aminophenyl-1-arsinsäure in 175 cem 2-n. H_2SO_4 und 500 cem W. in der Wärme, Zufügen von 500 2-n. H_2SO_4 , Diazotieren unter guter Kühlung mit 255 cem 2-n. $NaNO_2$ -Lsg. und Zufügen von 35 g Natriumazid in 100 cem W.; rein weiße, derbe Krystalle, aus verd. A. oder verd. H_2SO_4 ; gibt in h. A. mit Natriumäthylat bei Siedetemp. das Mononatriumsalz als weißes, in W. ll. Pulver. — 3-Jod-4-diazimidphenyl-1-arsinsäure, $C_6H_5O_3N_3JAs$, B. aus 3-Jod-4-aminophenyl-1-arsinsäure in n. NaOH, Zufügen von $\frac{1}{2}$ -n. $NaNO_2$ -Lsg., Einrühren in n. HCl und Versetzen mit Natriumazid; weiß, aus Methylalkohol, ll. in Alkalien, A., Methylalkohol, wl. in k. W. — 3-Nitro-4-diazimidphenyl-1-arsinsäure, $C_6H_5O_3N_4As$, B. aus 3-Nitro-4-aminophenyl-1-arsinsäure in 2-n. NaOH, Zufügen von 2-n. $NaNO_2$, Einrühren in HCl und Versetzen mit Natriumazid; nadeliges, gelbliches Pulver, aus verd. A.; schm. und schäumt beim Eintauchen in einem Reagenrohr in W. bei einer Wassertemp. von $73-75^\circ$ unter Entw. von N plötzlich auf und wird sogleich wieder fest unter B. von 3,4-Dinitrosophenyl-1-arsinsäure; diese bleibt beim Erhitzen bis gegen 230° vollständig unverändert; oberhalb dieser Temp. tritt vollständige Zers. ein. — 2-Nitro-3-diazimidphenyl-1-arsinsäure (II.), B. aus 2-Nitro-

3-aminophenyl-1-arsinsäure in 2-n. NaOH mit 2-n. NaNO₂, HCl und Natriumazid; körnig krystallinisches, gelbes Pulver. — 3-Nitro-4-diazimidphenyl-1-arsenoxyd, C₆H₃O₃N₄As (III.), B. aus dem leicht aus 3-Nitro-4-aminophenyl-1-arsinsäure mit PCl₅ zu gewinnenden 3-Nitro-4-aminophenyl-1-arsendichlorid in n. NaOH mit 2-n. NaNO₂, 2-n. HCl und Natriumazid; farblos, ll. in A., Methylalkohol, NaOH, wl. und unvollständig in Soda.

3,4-Dinitrosophenyl-1-arsinsäure, C₆H₅O₅N₂As, B. s. o.; aus verd. A.; sll. in Alkalien, A., Eg. mit gelber Farbe; swl. in k. W. — 2-(oder 3)-Dimethylaminophenazin-7-arsinsäure, C₁₄H₁₃O₃N₃As (IV.), B. aus 3,4-Dinitrosophenylarsinsäure oder direkt aus 3-Nitro-4-diazimidphenyl-1-arsinsäure mit Dimethylanilin bei vorsichtigem Erwärmen; blaue Flocken, aus h. Eg. + Ä.; sll. in A., Essigsäure, NaOH, zwl. in W., Ä., Bzl. — 2-(oder 3)-Dimethylaminophenazin-8-arsinsäure (analog Formel IV.), B. ebenso aus 2-Nitro-3-diazimidphenyl-1-arsinsäure; mit rotstichiger Nuance als IV.; ll. in Eg., A., unl. in NaOH, indem der o-ständige Arsensäurerest durch die Basizität des Phenazinstickstoffs offenbar neutralisiert wird. — 2,3-Diaminophenazin-7-arsinsäure, B. aus 3-Nitro-4-diazimidphenyl-1-arsinsäure beim Erwärmen mit o-Phenylendiamin in Eg. als Acetat; ziegelrotes Pulver, aus Ä.; ll. in Eg., zl. in verd. HCl, wl. in A., unl. in Alkalien. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid erhält man die Diacetylverb. C₁₆H₁₃O₅N₄As; gelbbraunes Pulver, l. in Alkalien. — Beim Versetzen der Diaminophenazinarsinsäure in Eg. und W. mit 2-n. NaNO₂-Lsg. erhält man die Azoimidoverb. C₁₂H₇O₃N₅As (V.) als braunes, in Alkali unl. Pulver. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 249—55. 8/2. [16/1.] Frankfurt a/M. Chem. Abt. d. GEORG-SPEYER-Hauses.)

BUSCH.

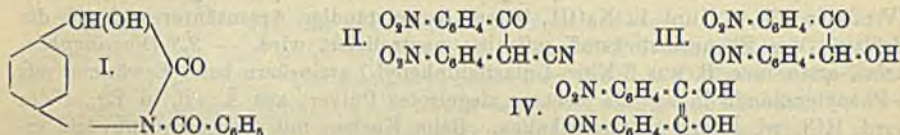
M. A. Gordon, *Das Silberäquivalent des Hydrochinons*. Als Silberäquivalent eines photographischen Entwicklers wird die Anzahl Mol.-Gew. Silber definiert, die durch ein Mol.-Gew. des Entwicklers aus einem gegebenen Silbersalze reduziert werden. Die Ergebnisse früherer Unterss. über das Silberäquivalent des Hydrochinons gehen auseinander, was zum Teil auf ungenügendes Schütteln des Silberbromids mit den Hydrochinonlsgg. zurückzuführen ist. In stark alkalischen Lsgg. u. bei Ggw. von viel AgBr ist das Silberäquivalent des Hydrochinons bei kurzem Schütteln und Zimmertemp. ungefähr 6, bei langem Schütteln 8, bei 100° aber 9. Das Silberäquivalent des Chinons ist um 2 kleiner. Chinon ist unzweifelhaft ein intermediär auftretendes Produkt, wenn Hydrochinon in Abwesenheit von Natriumsulfit auf AgBr einwirkt. In Abwesenheit von Na₂SO₃ ist das Silberäquivalent in stark alkalischen Lsgg. bei überschüssigem AgBr in kurzen Versuchen 8, in längen ungefähr 9. Diese Zunahme der Äquivalentwerte bei kurzen Verss. um 2 ist darauf zurückzuführen, daß ein Mol. Na₂SO₃ bei Anwesenheit von Hydrochinon gleichzeitig oxydiert wird. Die scheinbare Zunahme um 1 bei den langen Versuchen ist auf die B. verschiedener Oxydationsprodd. des Hydrochinons in Ggw. von Sulfit zurückzuführen. Darauf deutet auch die Farbe der Lsgg. hin. Die Zunahme des Silberäquivalentes ist um so geringer, je später das Na₂SO₃ den reagierenden Lsgg. hinzugefügt wird. Das Silberäquivalent des Chinons wird durch Zusatz von Na₂SO₃ um 1 erhöht.

Wirkt Hydrochinon auf ammoniakalische Silbernitratlsg., so beträgt das Silberäquivalent 7, bei langen Verss. ungefähr 8. Den Wert 8 erhält man auch bei Anwesenheit von Ag₂SO₃, während sich bei der Reduktion von Ag₂O und Alkali der Wert 10,5 ergibt.

Pyrogallol hat ein Silberäquivalent von 4,5 bei der Einw. auf AgBr in Abwesenheit von Sulfit. (Journ. of Physical Chem. 17. 47—82. Januar. [Achter Internationaler Kongreß für angewandte Chemie, New-York. September 1912.])

MEYER.

Gustav Heller, *Über die Einwirkung von Cyanwasserstoff auf p-Nitrobenzaldehyd*. Vf. untersucht in vorliegender Arbeit eingehender das p-Nitromandelsäurenitril u. die p-Nitromandelsäure. Letztere wurde in die p-Aminomandelsäure und diese durch Benzoylieren in Pyridin in ein dem Dioxindol entsprechendes inneres Anhydrid übergeführt (I.). — Für die bei der Bereitung des p-Nitromandelsäurenitrils bei längerem Stehenlassen entstehende Verb. (vgl. den experimentellen Teil) kommt nur die Formel II. in Betracht. Es ist ein Derivat des von WALTER (Journ. f. prakt. Ch. [4] 55. 305; C. 97. II. 114) dargestellten Cyandesoxybenzoin. — Bei der Einw. von verd. Alkali auf II. dürfte zunächst unter O-Abspaltung aus einer Nitrogruppe Umformung unter B. von III. stattfinden; die rote FeCl₃-Rk. der entstandenen Verb. zeigt aber an, daß ihr wahrscheinlich die durch H-Verschiebung entstandene Formel IV. eines Stilbendiols zukommt, einer Körperklasse, die bisher nur in Form von Diacylverb. isoliert werden konnte.



Experimenteller Teil. (Mitbearbeitet von Otto Fritsch.) *p-Nitromandelsäurenitril*, C₈H₆O₃N₂ = NO₂·C₆H₄·CH(OH)·CN, B. aus einem Mol. feingepulvertem p-Nitrobenzaldehyd in der 4-fachen Menge Eg. mit etwas mehr als einem Mol. KCN in der doppelten Menge W. unter Eiskühlung; schwach gelbe, krystallinische Nadeln, aus Bzl., Chlf. oder Essigester und Lg., F. 109—110°; ll. in der Kälte in absol. A., Eg., Ä., Essigester, Aceton, in h. Bzl., swl. in Lg. — Gibt mit konz. H₂SO₄ p-Nitromandelsäure. — Gibt in der doppelten Menge A. mit alkoh. HCl den salzsauren Imidoäther, der mit W. den *p-Nitromandelsäureäthylester* vom F. 75 bis 76°, Nadeln, aus Lg., gibt. — Gegen alkal. Reagenzien ist das Nitril sehr empfindlich. Bei der Einw. von verd. NaOH, Abscheiden mit HCl u. Krystallisieren aus Eg. entsteht *p-Nitrosobenzoessäure*, C₇H₅O₃N; wird die ausgeschiedene Rohsäure, statt sie aus Eg. umzukrystallisieren, mehrere Male mit h. W. ausgezogen, so läßt sich *p-Nitrosobenzoessäure* isolieren. Außerdem konnte aus dem in Eg. unl. Teil durch Ausziehen mit verd. NH₃ das wl. NH₄-Salz der *p-Azoxybenzoessäure* isoliert werden, deren B. sich dadurch erklärt, daß p-Nitrosobenzoessäure sehr leicht u. glatt durch Erhitzen mit wss. NaOH in jene Verb. übergeführt werden kann.

p-Nitromandelsäure, NO₂·C₆H₄·CH(OH)·COOH, B. aus p-Nitromandelsäurenitril in der 6-fachen Menge 23%ig. HCl auf dem Wasserbade beim Eindampfen; verwachsene Büschel, aus h. Toluol, F. 126—127°; sll. in h. W., A., Eg., k. Ä., zll. in Chlf. Unter den für die Oxydation der o-Nitromandelsäure zu o-Nitrophenylglyoxylsäure maßgebenden Bedingungen (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2418; C. 1911. II. 1222), mit Permanganat, wurde lediglich *p-Nitrosobenzoessäure* erhalten. — *Benzoyl-p-nitromandelsäure*, C₁₅H₁₁O₃N = NO₂·C₆H₄·CH(O·CO·C₆H₅)·COOH, B. in Pyridinlg.; gelblichweiße, verwachsene Prismen, aus Toluol, F. 185—186° unter geringer Gasentw.; ll. in den meisten Solvenzien. Beim längeren Erhitzen mit Soda, schneller mit freiem Alkali, erfolgt Gelbfärbung, Abspaltung von Benzoesäure und B. der unter Einw. von Alkali auf Nitromandelsäure entstehenden Verb. (*p-Azoxybenzoylameisensäure*). Bei Vers., die Nitrogruppe zu reduzieren, wird stets die Benzoylgruppe abgespalten. — *p-Azoxymandelsäure*, C₁₅H₁₄O₃N₂, B. aus p-Nitromandelsäure in 50%ig. Essigsäure mit Zn-Staub unter Eiskühlung; gelbe Nadeln, aus h. W. oder Aceton + Chlf., färbt sich von 190° an dunkel, schrumpft gegen 200° zusammen; l. in Alkali mit gelber Farbe; ll. in A., Aceton, in der Hitze auch in Eg., Essigester, Xylol, wl. in Chlf. — [*p-Aminophenyl*]essigsäure, C₈H₉O₂N, B.

aus p-Nitromandelsäure in wenig W. mit SnCl_2 u. konz. HCl bei Wasserbadtemp. HCl -Salz, $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_3\text{N}$, HCl : farblose, schief abgeschnittene Stäbchen, aus W. + rauchender HCl .

p-Aminomandelsäure, $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_3\text{N} = \text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{COOH}$, B. aus p-Nitromandelsäure in wenig W. mit 6%ig. NH_3 und Ferrosulfat bei Wasserbadtemp.; schwach gelbe Nadeln; l. in w. W. und Eg. beim Erwärmen, wl. in organischen Lösungsmitteln; ll. in der Kälte in verd. HCl , Soda und Natriumacetat; färbt sich von 120° an gelb, wird von 200 – 210° dunkelbraun und zers. sich. Gibt keine FeCl_3 -Rk. — $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_3\text{N} \cdot \text{HCl}$: farblose Nadeln. — Anhydro-*p*-aminomandelsäure, $(\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{N})_x$, B. aus p-Aminomandelsäure in der 50-fachen Menge W. bei längerem Erwärmen; desgl., aber weniger glatt beim Erhitzen des salzsauren Salzes und bei der Reduktion der p-Nitromandelsäure in der Wärme und Eindampfen auf dem Wasserbade; gelb, färbt sich gegen 205° und schm. unter Zers. gegen 210° . — *p*-Benzoylaminomandelsäure, $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{COOH}$, B. durch Benzoylieren der p-Aminomandelsäure in Sodalsg. neben geringen Mengen des später beschriebenen Anhydrids; Krystallpulver, aus Essigester u. Lg., F. 218° unter Aufschäumen; ll. in h. A., zll. in Eg., schwerer in Aceton, Essigester, swl. in Bzl., Lg. — *N*-Benzoyl-*p*-dioxindol, $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$ (I), B. aus p-Aminomandelsäure in Pyridin mit Benzoylchlorid bei Eiskühlung; farbloses, amorphes Pulver, aus h. Chlf. + Lg., beginnt gegen 165° weich zu werden, ist gegen 185° zähfl. geschm. und zeigt gegen 215° Bräunung u. Gasentw.; hygroskopisch; ll. in h. Aceton, Eg., A., schwerer in Chlf., swl. in Bzl., Essigester, Lg. Gibt mit $\frac{1}{2}$ -n. alkob. KOH die *p*-Benzoylaminomandelsäure.

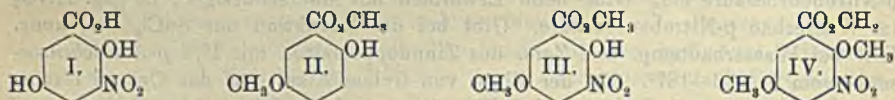
p,*p'*-Dinitrodesoxybenzoincyanid, $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{O}_5\text{N}_2$ (II), B., wenn man den Ansatz zur Darst. des p-Nitromandelsäurenitrils (s. o.) nach erfolgter Lsg. 24 Stdn. verschlossen stehen läßt, neben p-Azoxybenzoesäure; es scheidet sich als wl., gelbes Prod. allmählich ab; schwach gelbe Nadeln, aus sd. Eg.; in A., Bzl., Lg., Chlf., Ä. in der Hitze fast unl., etwas leichter in Aceton; F. 267 – 268° unter Zers. Gibt beim Erhitzen mit 10 Th. Eg. und 1 Th. konz. HCl auf 125 – 130° p-Azoxybenzoesäure, p-Nitrobenzoesäure etc. Gibt beim Erwärmen mit überschüssiger, 66%ig. HNO_3 im Wasserbad p-Nitrobenzoesäure. Gibt bei der Reduktion mit SnCl_2 und konz. HCl bei Wasserbadtemp. und Zers. des Zinndoppelsalzes mit H_2S *p*-Aminobenzoesäure vom F. 186 – 187° . Bei der Einw. von freiem Alkali auf das Cyanid löst es sich darin mit roter Farbe, wobei Blausäuregeruch auftritt; beim Erhitzen auf dem Wasserbade und Zufügen von konz. NaOH scheidet sich das Na-Salz der p-Azoxybenzoesäure ab.

p-Nitro-*p*-nitrosostilbendiol, $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_5\text{N}_2$ (IV), B. aus Dinitrodesoxybenzoincyanid in der 50-fachen Menge W. mit 10%ig. NaOH , Einfiltrieren der roten Lsg. in HCl und Ausziehen der ausgeschiedenen Substanz mit viel sd. W. oder mit wenig Eg.; farblose Blättchen, aus Eg., schwärzt sich von 210° ab, F. gegen 225° (Zers.); sämtliche Krystallisationen müssen schnell geschehen, da die Verb. sich schon bei längerem Kochen mit W. zers.; ll. in Aceton und A., schwerer in Eg. und Toluol; krystallisiert auch aus Essigester + Bzl.; die alkoh. Lsg. gibt mit FeCl_3 eine intensiv dunkelrote Färbung; l. in Soda mit gelbroter Farbe, in essigsäurem Na bei gelindem Erwärmen, die alkal. Lsg. wird durch Zn-Staub nicht entfärbt; FEHLINGSCHE Lsg. wird hellgrün gefärbt, aber nicht reduziert. Gibt beim Erwärmen mit NaOH glatt p-Azoxybenzoesäure; es enthält Krystalllösungsmittel, das bei 130° entfernt werden kann, ohne daß Umlagerung eintritt. Es gibt beim Erwärmen mit 66%ig. HNO_3 auf dem Wasserbade p-Nitrobenzoesäure, bei der Reduktion mit Eg., SnCl_2 u. konz. HCl bei Wasserbadtemp. nur p-Aminobenzoesäure. — Bei der Acylierung des p-Nitro-*p*-nitrosostilbendiols mit Essigsäureanhydrid und konz. H_2SO_4 bei 40 – 45° entsteht anscheinend ein Gemisch von viel Monoacetylverb. des zu-

gehörigen Benzoins und etwas Diacetylverb. des Stilbendiols; es bildet aus A. Nadeln vom F. 213° unter Aufschäumen. — Bei der Benzoylierung von Dinitrodesoxybenzoincyanid in wss. NaOH mit Benzoylchlorid u. Natriumbicarbonat treten hauptsächlich zwei Benzoylgruppen ein unter B. von *Dibenzoylnitrosostilbendiol*, $C_{28}H_{18}O_7N_2$, das aber auch nicht ganz rein erhalten wurde; Körner, aus w. A. + etwas Essigsäure, F. gegen 214° unter Zers.; im allgemeinen wl., leichter in Eg.; l. in alkoh. KOH mit gelber Farbe, desgl., aber schwieriger, in wss. Alkali beim Erhitzen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 280—94. 8/2. [11/1.] Leipzig. Lab. f. angew. Chem. d. Univ.)

BUSCH.

Alfons Klemenc, *Über Nitrogentisinsäuren*. (Vgl. WEGSCHEIDER, KLEMENC, Monatshefte f. Chemie 31. 709; C. 1910. II. 1218.) Die Eigenschaft der rauchenden Salpetersäure, bei direkter Einw. aus Carbonsäuren CO_2 abzuspalten, dagegen nach Esterifizierung des Carboxyls nitrierend zu wirken, kann bei Dicarbonsäuren dahin verwertet werden, daß man die beiden möglichen sauren Ester nitriert und dabei im Falle, daß die Carboxylgruppen überhaupt leicht abspaltbar sind, unter Abspaltung der jeweils unveresterten Carboxylgruppe 2 verschiedene Nitrierungsprodd. erhält; an Stelle des abgespaltenen Carboxyls tritt dann die Nitrogruppe ein. — Bei der Nitrierung von Gentisinsäuremethylester ist wegen der durch die freien Phenolgruppen verursachten leichten Oxydierbarkeit die Ausbeute gering; erst eine Acetylierung der beiden Phenolhydroxyle des Esters gestattet eine glatt verlaufende Nitrierung. Aus dem Nitrierungsprod. des Diacetylgentisinsäuremethylesters erhält man in guter Ausbeute die *Nitrogentisinsäure* (I). *5-Methyläthergentisinsäuremethylester* (II.) liefert glatt den *3-Nitro-5-methyläthergentisinsäuremethylester* (III.). Vollständige Methylierung der Nitrogentisinsäure (I.) u. des Nitro-5-methyläthergentisinsäuremethylesters (III.) führt zu demselben *Nitrodimethyläthergentisinsäuremethylester* (IV.), woraus die gleiche Stellung der Nitrogruppe in I. und III. folgt. — Die alkal. Lsgg. der Nitrogentisinsäure und ihrer Derivate zeigen charakteristische Färbungen.



Versuche. I. Nitrogentisinsäure (3-Nitro-2,5-dioxy-1-benzoesäure). Gentisinsäuremethylester liefert bei mehrstdg. Stehen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid und etwas H_2SO_4 *Diacetylgentisinsäuremethylester*, $C_{12}H_{12}O_6$; weiße Krystalle (aus h. PAe.), F. 62—63,5° (in zugeschm. Capillare). Die Acetylierung verläuft praktisch quantitativ, doch ist die Ausbeute, auf Gentisinsäure bezogen, nur ca. 70%, da die Veresterung der S. nicht sehr glatt verläuft. Bequemer u. in besserer Ausbeute erhält man den Diacetylgentisinsäuremethylester durch Methylierung von Diacetylgentisinsäure (quantitativ aus Gentisinsäure, Essigsäureanhydrid u. etwas H_2SO_4) mit Diazomethan. — Durch $\frac{1}{2}$ -stdg. Einw. von roter, rauchender HNO_3 (D. 1,52) auf Diacetylgentisinsäuremethylester bei Zimmertemp. u. vorsichtige Verseifung des in h. W. suspendierten Rohprod. mittels allmählich zugesetzter verd. KOH erhält man *Nitrogentisinsäure*, $C_7H_5O_6N = I$; Reinausbeute 50%. Gelbes Pulver (aus W.), bei 200° dunkel, F. 230° unter Zers.; sublimiert von 180° ab fast unzers. Swl. in den meisten organischen Mitteln, ll. in A. mit dunkler Farbe, wl. in k., sl. in sd. W. Die wss. Lsg. gibt mit $FeCl_3$ eine schmutziggelbe bis braungelbe Färbung. Alkalilaugen und $Ba(OH)_2$ lösen mit tief violetter Farbe, die beim Verdünnen über Rubinrot in Orange übergeht; NH_3 und Na_2CO_3 lösen rot. Die Reduktionswrkg. der Gentisinsäure gegen ammoniakalische Silberlsg. wird durch

die Nitrogruppe fast aufgehoben. — Das mit 2 Mol. NH_3 entstehende braune Monoammoniumsalz der Nitrogentisinsäure liefert mit AgNO_3 in h. W. das gelbe, krystallinische Monosilbersalz, $\text{Ag}\cdot\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_6\text{N}$. — Die violette Lsg. der Nitrogentisinsäure in 3 Mol. ca. $\frac{1}{10}$ -n. KOH wird bald mißfarbig und scheidet dunkle MM. ab. — *3-Nitrogentisinsäuremethylester*, $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_6\text{N}$, aus der S. in CH_3OH mit HCl-Gas oder aus dem Silbersalz mit CH_3J ; gelbe Nadelchen (aus Bzl. oder W.), F. 158° nach vorheriger Bräunung, wl. in k., leichter l. in sd. Bzl. und W. Gibt in wss. Lsg. mit FeCl_3 eine schmutzigrüne, nach Rötlichgelb umschlagende Färbung. Die violette Lsg. in überschüssigem KOH wird bei starkem Verdünnen allmählich orange.

II. *3-Nitro-5-methyläthergentisinsäure (3-Nitro-2-oxy-5-methoxy-1-benzoesäure)*. Aus 5-Methyläthergentisinsäure erhält man mit CH_3OH u. HCl-Gas den *5-Methyläthergentisinsäuremethylester* = II.; Ausbeute 63—70%, Kp. 255° (unkorr.), Kp.₁₇ $146\text{—}147^\circ$. — Gibt mit roter, rauchender HNO_3 (D. 1,52) in 5 Tln. Eg. *3-Nitro-5-methyläthergentisinsäuremethylester*, $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_6\text{N}$ = III.; gelbe, bald zu Blättchen zerfallende Nadeln (aus h. CH_3OH), F. $138\text{—}139^\circ$, wl. in k., ll. in sd. CH_3OH und Bzl. Die wss. Suspension gibt mit 1 Mol. KOH das rote Salz $\text{K}\cdot\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_6\text{N}$; orange l. in W., beim Ansäuern erfolgt noch in sehr starker Verdünnung deutlicher Umschlag in Citronengelb. — Vorsichtige Verseifung des in sd. W. suspendierten Esters III. durch tropfenweisen Zusatz von KOH ergibt *3-Nitro-5-methyläthergentisinsäure*, $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_6\text{N}$; gelbe Nadeln (aus W.), F. 181° , wl. in k., leichter in sd. W., sl. in CH_3OH , orangerot in verd. KOH. Die wss. Lsg. gibt mit FeCl_3 eine rötlichbraune Färbung. $\text{K}\cdot\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_6\text{N}$, filzige, gelbe Nadeln. — Mit $\text{CH}_3\text{OH} + \text{HCl}$ liefert die S. wieder den Ester III.

III. *3-Nitrodimethyläthergentisinsäure (3-Nitro-2,5-dimethoxy-1-benzoesäure)*. *1,3-Nitrodimethyläthergentisinsäuremethylester*, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{N}$, aus Nitrogentisinsäure oder 3-Nitro-5-methyläthergentisinsäure mit Diazomethan in Ä.; weiße Nadeln (aus Bzl.), F. $71\text{—}72^\circ$ (in zugeschr. Capillare). — Durch vorsichtige Verseifung des Esters (wie bei Nitrogentisinsäure) erhält man *3-Nitrodimethyläthergentisinsäure*, $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_6\text{N}$, in fast quantitativer Ausbeute; gelbliche Nadeln (aus W.), F. $181\text{—}183^\circ$, swl. in W. Die alkal. Lsg. ist schwach gelb. (Monatshefte f. Chemie 33. 1243—54. 2/12. [4/7.*] 1912. Wien. I. Chem. Lab. d. Univ.) HÖHN.

Guido Goldschmiedt, Über das Ratanhin. Das von GINTL als Homologes des Tyrosins erkannte *Ratanhin* ist eine *p-Oxyphenylaminobuttersäure* oder *isobuttersäure*, und zwar sehr wahrscheinlich eine α -Aminosäure. Die aus weißen Nadelchen bestehende Verb. wurde durch Umwandlung in das Hydrochlorid, wiederholte Krystallisation desselben aus verd. HCl und Zers. durch W. gereinigt; Zus. $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$. F. bei langsamem Erhitzen 252° nach vorherigem Sintern unter Gasentw.; bei raschem Erhitzen sintert es bei 250° , beginnt bei 265° unter Gasentw. zu schmelzen, ist völlig geschm. bei ca. 280° . $[\alpha]_D^{19} = -18,6^\circ$. In der Rk. mit Mercurinitrat u. rauchender HNO_3 , sowie den Proben nach PIRIA, DENIGÈS, MÖRNER, WURSTER, ALLOY und RABAUT zeigt das Ratanhin große Ähnlichkeit mit dem Tyrosin. — $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}\cdot\text{HCl}$, monokline (v. LANG) Krystalle (aus salzsaurer Lsg.). — $\text{Cu}\cdot(\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N})_2$, aus Ratanhin in w., wss. Suspension mit frisch gefälltem Cuprioxydhydrat; dunkelviolette, derbe Prismen, zers. sich nicht beim Kochen der wss. Lsg. — *Methylester*, $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$, aus Ratanhin mit $\text{CH}_3\text{OH} + \text{HCl}$ nach der Vorschrift von E. FISCHER für Tyrosinester; Ausbeute 60% der Theorie. Monokline (v. LANG) Prismen (aus Essigester), F. $116\text{—}117^\circ$, wl. in k., ll. in sd. W., Bzl. und absol. A., schwerer in Aceton. — Beim Schmelzen von Ratanhin mit KOH entsteht unter Entw. von NH_3 *p-Oxybenzoesäure*. — Das beim Erhitzen von Ratanhin entstehende balsamartige, glasig erstarrende Zersetzungsprod. gibt mit HCl ein Salz

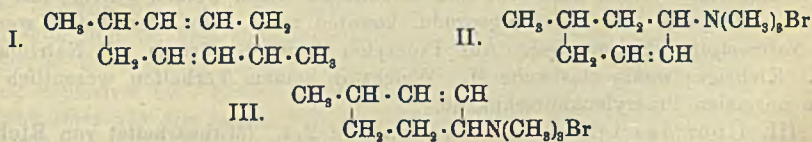
der Zus. $C_9H_{15}ON \cdot HCl$; kleine, weiße Prismen. — Möglicherweise wird sich Ratanhin auch unter den Hydrolyseprodd. der Eiweißkörper auffinden lassen. (Monatshefte f. Chemie **33**. 1379—88. 2/12. [11/7.*] 1912. Wien. II. Chem. Univ.-Lab.)
HÖHN.

George Gerald Henderson und Schachno Peisach Schotz, *Beiträge zur Chemie der Terpene*. Teil XV. *Synthese eines Menthadiens aus Carvacrol*. *Carvomenthol*, aus Carvacrol und Wasserstoff beim Überleiten über fein verteiltes Ni bei 130° , über das saure Phthalat isoliert, Kp. $220-222^\circ$, liefert bei mehrtägigem Erhitzen mit wasserfreier Oxalsäure ein *Carvomenthen*, $C_{10}H_{18}$, Kp. $173-175^\circ$, D_4^{20} 0,819, $n_D = 1,45510$, dessen Eigenschaften mit denen des Δ^1 -Menthens gut übereinstimmen. In Eg. liefert der KW-stoff mit Br das *Menthendibromid*, $C_{10}H_{16}Br_2$, Kp.₂₃ ca. 140° , das beim Kochen mit Natriumacetat und Eg. oder mit alkoh. KOH neben einem ungesättigten Alkohol ein *Menthadien*, $C_{10}H_{16}$, farbloses Öl, Kp. 172 bis 174° , D_4^{20} 0,8272, $n_D = 1,46430$, liefert, das anscheinend von den Phellandrenen (KONDAKOFF, SCHINDELMEISER, Journ. f. prakt. Ch. [2] **75**. 141; C. **1907**. I. 1124) verschieden ist, da kein krystallisiertes Nitrit dargestellt werden konnte. (Journ. Chem. Soc. London **101**. 2563—68. Dez. 1912. Glasgow. The Royal Technical College. Chem. Department.)
FRANZ.

George Gerald Henderson und Maggie Millen Jeffs Sutherland, *Beiträge zur Chemie der Terpene*. Teil XIV. *Die Oxydation des Pinens mit Wasserstoffperoxyd*. (Teil XIII.: Journ. Chem. Soc. London **101**. 1416; C. **1912**. II. 1452.) 100 g *Pinen*, aus Terpentinöl durch fraktionierte Dest. mit Wasserdampf isoliert, Kp. $155-156^\circ$, werden in 250 ccm Eg. mit 2 Mol. 30%ig. H_2O_2 auf $40-60^\circ$ erwärmt, bis alles gel. ist; beim Neutralisieren mit wss. Na_2CO_3 , wobei eine kleine Menge saurer Prodd. gel. wird, erhält man ein Öl, aus dem mittels Natriumdisulfid eine kleine Menge des *Aldehyds* $C_{10}H_{18}O$ isoliert wird, der auch bei Einw. von CrO_2Cl_2 auf *Pinen* erhalten wurde. Der mit Wasserdampf flüchtige Anteil des Öles besteht zum größten Teil aus α -*Terpineol*; er enthält ferner etwas *Dipenten*, vielleicht aus α -*Terpineol* entstanden, u. *Borneol*; die Alkohole liegen zum Teil als Acetate vor. Aus der bei der Wasserdampfdest. erhaltenen wss. Lsg. des nicht flüchtigen Anteils läßt sich *Menthan-1,4,8-triol* (Trioxyterpan), $C_{10}H_{20}O_3$, farblose Nadeln aus Bzl., F. $110-111^\circ$, ll. in W., A., wl. in k. Bzl., Ä., isolieren, das durch gleichzeitige Hydratation und Oxydation des Pinens entstanden ist. Die Oxydation des Pinens verläuft also anders als die des Camphens (Journ. Chem. Soc. London **99**. 1539; C. **1911**. II. 1133), was wohl wieder durch die leicht erfolgende Aufspaltung des Dimethylcyclobutanringes zu erklären ist. (Journ. Chem. Soc. London **101**. 2288—93. Dez. 1912. Glasgow. The Royal Technical College. Chem. Department.)
FRANZ.

C. Harries, *Über die künstlichen Kautschukarten*. (II. Abhandlung.) (Vgl. LIEBIGS Ann. **383**. 159; C. **1911**. II. 1110.) Zu Beginn seiner Arbeit wendet sich Vf. gegen eine Reihe von Publikationen verschiedener Forscher, und zwar insbesondere gegen die darin geltend gemachten unberechtigten Prioritätsansprüche. Vf. hat schon früher auf die Schwierigkeit hingewiesen, den Nachweis der Identität von natürlichem u. künstlichem Kautschuk zu führen. Befriedigende Resultate ergab in dieser Hinsicht die Best. der Zersetzungsgeschwindigkeit der Diozonide und Dioxozonide im Verein mit der quantitativen Ermittlung der Spaltungsprodd. Es ist so festgestellt worden, daß die Spaltungsgeschwindigkeit des Diozonids des natürlichen Kautschuks gleich derjenigen eines durch Autopolymerisation aus Isopren bei 95° erhaltenen Präparates ist. Der unter Zusatz von Eg. polymerisierte Kautschuk zeigt kleine Abweichungen, während die Guttapercha wieder mit dem natürlichen Kautschuk übereinstimmt. Eine etwas größere, aber immer noch nicht

sehr bedeutende Abweichung weist der Piperylenkautschuk, welcher in der Tat bei der Zers. seines Ozonids vom Isoprenkautschuk ganz verschiedene Spaltungsprodd. liefert. Ganz verschieden ist die Zersetzungskurve des mittels Natrium aus Isopren erhaltenen Kautschuks, wie auch diejenige des Natriumbutadienkautschuks absolut von der des normalen, durch Wärmepolymerisation gewonnenen Butadienkautschuks abweicht. Der künstliche normale Isoprenkautschuk bildet ebenso wie der natürliche Kautschuk zweierlei Ozonide, ein Diozonid durch Anlagerung von $2O_3$ und ein Dioxozonid durch Anlagerung von $2O_4$ (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 943; C. 1912. I. 1811; Ztschr. f. angew. Ch. 25. 1457; C. 1912. II. 924; LIEBIGS Ann. 390. 235; C. 1912. II. 1264). Er lagert zuerst immer nur $2O_3$ an, und erst bei längerer Ozoneinwirkung entsteht das Dioxozonid. Auch der Natriumisoprenkautschuk scheint ebenso, wenn auch viel schwieriger, zu reagieren. Die Diozonide und Dioxozonide geben bei der Spaltung sehr ähnliche Zersetzungskurven, doch liefern erstere mehr Aldehyd, letztere mehr S. Hierdurch erklären sich die Differenzen, welche früher bei der Best. von Kautschukmustern derselben Herkunft erhalten wurden. Auch die früher unerklärliche B. verschiedener Mengen des *Lävulinaldehyddiäperoxyds* aus anscheinend gleich bereiteten Kautschukozoniden scheint von der geringeren oder größeren Beimengung der Dioxozonide in dem Diozonid herzurühren. Das reine Diozonid liefert nur wenig, das Dioxozonid aber sehr viel von dieser Verb. Nur gewisse afrikanische Kautschukarten, die sogenannten Kongoarten, liefern aus den fast reinen Diozoniden quantitativ andere Spaltungsprodd. als Parakautschuk, Isoprenkautschuk und Guttapercha. Danach könnte man annehmen, daß es tatsächlich verschiedene Kautschuke gibt, die auch zu Lävulinaldehyd und Lävulinsäure oxydiert werden können. Vf. führt diese Anomalie auf das Vorhandensein von sterischen Verschiedenheiten zurück, doch könnte die Ursache auch in katalysatorischen Einflüssen von Beimengungen liegen. Ein wahres Strukturisomeres das Isoprenkautschuks ist der sogen. *Piperylenkautschuk*. Er ist dem Isoprenkautschuk in vieler Hinsicht sehr ähnlich liefert aber sicher ein anderes Diozonid und weiter keinen Lävulinaldehyd, sondern anscheinend *Methylsuccinaldehyd*. Er ist danach ein Abkömmling eines *1,5-Dimethylcyclooctadiens-2,6* (I.). Sicher identifiziert ist der äußerst empfindliche Dialdehyd noch nicht. Die für den Nachweis des Achtkohlenstoffringes bei den normalen Kautschukarten wichtige Identifizierung des Diozonids aus normalem Butadienkautschuks mit dem Diozonid des 1,5-Cyclooctadiens von WILLSTÄTTER ist noch nicht endgültig gelungen, doch kann man die Identität mit ziemlicher Sicherheit annehmen. Damit ist festgestellt, daß die normalen Kautschukarten den Achtkohlenstoffring fertig vorgebildet enthalten.



Experimentelles. I. Über Versuche zum Identitätsnachweis des natürlichen Kautschuks und des künstlichen Isoprenkautschuks. (Mitbearbeitet von Max Hagedorn.) *Natürlicher Parakautschuk*. Diozonid, $C_{10}H_{16}O_6$. Aus Essigester-PAe. umgefällt. Glasig erstarrte M. Mol.-Gew. in Eg. normal, in Bzl. mehr als verdoppelt. — *Dioxozonid*, $C_{10}H_{16}O_8$. Farbloser, dicker Sirup. Weniger explosiv als das Diozonid. — *Künstlicher Isoprenkautschuk durch Wärmepolymerisation*. Ist identisch mit dem natürlichen Parakautschuk. Diozonid, $C_{10}H_{16}O_6$. Gleich dem des Parakautschuks. — *Dioxozonid*, $C_{10}H_{16}O_8$. Verhält sich analog.

— *Künstlicher Isoprenkautschuk nach dem Eisessigverfahren.* Zeigt kleine Abweichungen von dem Parakautschuk. *Diozonid*, $C_{10}H_{16}O_8$. — *Diooxozonid*, $C_{10}H_{16}O_8$. Verhält sich genau wie das des Parakautschuks. *Guttapercha.* Stimmt mit Parakautschuk im Verhalten überein. — *Diozonid*, $C_{10}H_{16}O_8$. — *Diooxozonid*, $C_{10}H_{16}O_8$. — *Afrikanischer (Congo)-kautschuk.* Verhält sich bei der Oxydation quantitativ anders als Parakautschuk. *Diozonid*, $C_{10}H_{16}O_8$. — *Diooxozonid*, $C_{10}H_{16}O_8$. Bildet sich viel langsamer als das des Parakautschuks. — *Natriumbutadienkautschuk.* Verhält sich anders als die übrigen Kautschukarten. *Diozonid.* Enorm zersetzlich. Seine Spaltungsgeschwindigkeit weicht von allen anderen Kautschukarten ab. Liefert bei der Spaltung u. a. Glyoxal. — *Natriumisoprenkautschuk.* Wird viel schwerer zum Dioxozonid oxydiert als die normalen Kautschuke. — *Diozonid*, $C_{10}H_{16}O_8$. Liefert bei der Zers. keinen Lävulinalehyd, doch konnten die Zersetzungsprodd. nicht identifiziert werden.

II. Über den Piperylenkautschuk. (Mitbearbeitet von **Wilhelm Schönberg**.) *Piperylen* (α -Methylbutadien), $CH_3 \cdot CH : CH : CH_2$. Aus Δ^1 -Pentenol-3 mit wasserentziehenden Mitteln, am besten mit Phthalsäureanhydrid, oder aus 2,3-Amylenbromid und mit CO_2 gesättigtem Natronkalk bei 600° . Kp. $42,5^\circ$. — (Δ^1 -Pentenol-3, $C_2H_5 \cdot CHOH \cdot CH : CH_2$. Aus Acrolein und Magnesiumbromäthyl. Mit Ätherdämpfen flüchtig. Δ^2 -Amylen, $CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Aus Diäthylcarbinol u. P_2O_5 . 2,3-Amylenbromid, $CH_3 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Aus vorstehender Verb. mit Brom. Kp.₁₅ $65-70^\circ$.) Piperylen liefert bei 14-tägigem Erhitzen auf $105-110^\circ$ neben dem weiter unten beschriebenen Piperylenterpen den sogen. *normalen Piperylenkautschuk*, $C_{10}H_{16}$ (I. ?). Verhält sich gegen salpetrige S. und Brom ebenso wie Isoprenkautschuk, sein Diozonid verhält sich aber bei der Spaltung ganz anders. — *Nitrosit* „a“, $C_{10}H_{16}N_2O_5$ (?). Aus Piperylenkautschuk in Bzl. beim Sättigen mit Salpetrigsäuregas. Gelbes Pulver. Zers. bei $118-122^\circ$. Liefert bei längerem Stehen mit einer Lsg. von Salpetrigsäuregas in Bzl. oder Essigester ein *Nitrosit* „c“, $(C_{10}H_{15}N_2O_7)_2$. Wird aus Essigester-PAe. umgefällt. Zers. bei $162-164^\circ$. — *Bromid*, $C_{10}H_{16}Br_4$ (?). Blaßgelbes, amorphes Pulver. Färbt sich bei 140° schwach blau, bei 150° dunkel. Zers. bei $150-160^\circ$. Verliert beim Stehen ständig HBr und geht anscheinend in ein Bromid, $C_{10}H_{15}Br_3$, über. — *Diozonid*, $C_{10}H_{16}O_8$. Farbloser Sirup. Aus Essigester-PAe. umgefällt. Geht nur sehr schwer in ein Dioxozonid über. Liefert bei der Spaltung keinen Lävulinalehyd, sondern anscheinend *Methylsuccinaldehyd* (?) (s. unten). — *Piperylenterpen*, $C_{10}H_{16}$. Entsteht als Nebenprod. beim Erhitzen von Piperylen (s. oben). Farbloses Öl von eigentümlich scharfem Geruch. Kp.₁₁ $58-59^\circ$. Enthält kein Dipenten. $D_{20}^{20,5} 0,8313$. $n_D^{20,5} = 1,46916$. — *Diozonid*, $C_{10}H_{16}O_8$. Dicker, farbloser Sirup. Aus Essigester-PAe. umgefällt. Wird bald fest und zerfällt zu einem weißen Pulver, das beim Erhitzen verpufft. Die Spaltungsprodd. konnten noch nicht identifiziert werden. — *Natriumpiperylenkautschuk.* Aus Piperylen durch Erwärmen mit Natrium auf 60° . Klebrige, wenig elastische M. Weicht in seinem Verhalten wesentlich von dem normalen Piperylenkautschuk ab.

III. Über das 1-Methylcyclohexadien-2,4. (Mitbearbeitet von **Richard Seitz**.) Δ^2 -Methylcyclohexen. Aus p-Methylcyclohexanol durch Erhitzen mit Kaliumdisulfat. Kp. $102-103^\circ$. Liefert mit Brom *1-Methyl-3,4-dibromcyclohexan*, Kp.₁₂ $94-95^\circ$. — *Methylcyclohexentrimethylammoniumbromid*, $C_{10}H_{20}NBr$ (II. oder III. oder Gemenge beider). Aus vorstehendem Dibromid und Trimethylamin. Weiße Kristalle aus A. + Ä. F. $160-167^\circ$. Die Base liefert bei der trockenen Destillation *1-Methylcyclohexadien-2,4* ($\Delta^{2,4}$ -Dihydrotoluol), C_7H_{10} . Wasserhelle, leicht bewegliche Fl. von süßlichem Geruch. Kp.₇₈₂ $100,5-101,5^\circ$, $D_{20}^{22,5} 0,8252$, $n_D^{22,5} = 1,46619$. Oxydiert sich leicht an der Luft zu einem zähen Sirup. — *Diozonid*, $C_7H_{10}O_8$. Aus dem KW-stoff in Chlf. mit stärkstem Ozon. Dickes Öl, l. in Ä.

Liefert bei der Spaltung mit Kupferhydrür anscheinend *Methylsuccindialdehyd*. Derselbe konnte jedoch nicht isoliert werden.

IV. Zur Kenntnis des normalen Butadienkautschuks. *Normaler Butadienkautschuk*. Aus Butadien durch 4-wöchentliches Erhitzen auf 105° oder besser durch mehrmonatliches Erhitzen auf unter 100° *Diozonid*, $C_8H_{12}O_8$. Gelatinöse Fällung. Festes Pulver. Ganz unl. Sehr explosiv. Liefert bei der Spaltung Succindialdehyd. Gleich dem Diozonid des Cyclooctadiens. *Bromid*. Weiße, feste, amorphe Masse. Zers. sich über 100° allmählich. Ist nicht einheitlich. — *Nitrosit*, $C_8H_{12}N_2O_8$ (?). Gelbes, amorphes Pulver. Teilweise l. in Essigester. Der unl. Anteil zeigt keinen F. und wird gegen 200° schwarz. Der l. Anteil (mit PAe. gefällt) schm. bei 80—85° unter Zers. (LIEBIGS Ann. 395. 211—64. 30/1. 1913. [12/11. 1912.] Kiel. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

C. Harries, *Vergleichende Untersuchungen über die Wärmepolymerisationsprodukte und die Autopolymerisate des β,γ -Dimethylbutadiens*. (Nachtrag zur zweiten Abhandlung.) Vf. hat die in der vorstehenden Abhandlung beschriebene Methode benutzt, um die kautschukartigen Polymerisationsprodd. des Dimethylbutadiens auf ihre Identität zu prüfen. In Betracht kommen drei Stoffe: 1. Normaler Butadienkautschuk durch Wärmepolymerisation. 2. Die von KONDAKOW (Journ. f. prakt. Ch. [2] 64. 109; C. 1901. II. 680) beschriebene weiße, feste M., die sich bei längerem Aufbewahren von Dimethylbutadien bildet (Kältepolymerisat). 3. Der harzartige Stoff, der aus dem KONDAKOWschen Körper beim Stehen an der Luft entsteht. Alle drei zeigen sich auch in chemischer Hinsicht verschieden. Sie liefern zwar alle nur ein Spaltungsprod., nämlich *Acetonylaceton*, aber in sehr verschiedener Ausbeute. Der normale Butadienkautschuk liefert fast quantitativ Acetonylaceton, die beiden anderen nur 40—50% neben anderen nicht definierbaren Substanzen. Auch die Spaltungskurven zeigen große Abweichungen, das Kältepolymerisat ist gar kein richtiger Kautschuk. Man kann daraus schließen, daß auch die von PICKLES (Journ. Chem. Soc. London 97. 1095; C. 1910. II. 468) beobachtete B. von Kautschuk aus Isopren in der Kälte unsicher ist. In der Tat liefert Isopren bei der Bestrahlung mit ultraviolettem Licht ein Prod., das mit dem KONDAKOWschen Kältepolymerisat aus Dimethylbutadien große Ähnlichkeit besitzt.

Experimenteller Teil. (Bearbeitet von Max Hagedorn). *Normaler Dimethylbutadienkautschuk*. (Wärmepolymerisat.) *Diozonid*, $C_{12}H_{20}O_8$. Farbloser zäher Sirup aus Essigester + PAe. Liefert bei der Spaltung fast quantitativ Acetonylaceton. *Dioxozonid*, $C_{12}H_{20}O_8$. Farbloses dickes Öl aus Essigester + PAe. Liefert bei der Spaltung Acetonylaceton. *Weißes, unl. Kältepolymerisat des Dimethylbutadiens* (KONDALOW l. c.). Ist verschieden von dem normalen Dimethylbutadienkautschuk und ist kein richtiger Kautschuk. *Diozonid*, $C_{12}H_{20}O_8$. Dicker Sirup. Liefert bei der Spaltung nur ca. 20% Acetonylaceton. *Dioxozonid*, $C_{12}H_{20}O_8$. Dickes, wenig explosives Öl. Liefert bei der Spaltung ca. 50% Acetonylaceton. *Gelbes, lösliches Harz aus dem weißen Kältepolymerisat des Dimethylbutadiens*. Entsteht aus dem Kältepolymerisat beim Stehen an der Luft. *Dioxozonid*, $C_{12}H_{20}O_8$. Dickes Öl aus Essigester + PAe. Liefert bei der Spaltung 35% Acetonylaceton. *Diozonid*, $C_{12}H_{20}O_8$. Dicker Sirup aus Essigester-PAe. Liefert bei der Spaltung ca. 36% Acetonylaceton. (LIEBIGS Ann. 395. 264—72. 30/1. [10/1.] Kiel. Chem. Inst. d. Univ.)

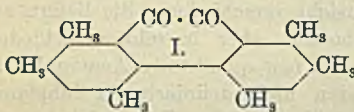
POSNER.

C. Liebermann und M. Kardos, *Über die Einwirkung des Oxalylchlorids auf mehrkernige Kohlenwasserstoffe*. (Fortsetzung.) (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1186; C. 1912. I. 1902.) Vf. haben die früher schon beschriebene Diphenyl-2,4,2',4'-tetracarbonsäure in vorliegender Arbeit auf einfacherem Wege aus 2,4,2',4'-Dixylyl erhalten. — Weiter untersuchen sie die Einw. von Oxalylchlorid auf höher methy-

lierte Diphenyle, wobei sie zu höher carboxylierten Diphenylen und zu neuen Phenanthrenchinonen gelangten. — Gelegentlich der Darst. von 3,4,5,3',4',5'-Hexamethyldiphenyl beobachteten Vff., daß sich bei der Kernmethylierung des symm. Xylidins, namentlich bei zu hoher Temp., aus dem salzsauren symm. Methylxylidin sowohl, wie aus dem gebildeten Cumidin in großem Umfange zahlreiche methylierte Acridine bilden. — Verss., vom β -Phenylnaphthalin ausgehend, mittels Oxalylchlorids zum Chrysochinon zu gelangen, verliefen negativ; als Reaktionsprodd. wurden nur zwei SS. gewonnen. — Die in der vorigen Mitteilung (l. c.) aufgefundenene, etwas unvermutete Umwandlung der 4,4'-Dimethyldiphenyldicarbonsäure in ihr Säuredichlorid beim Erhitzen mit Acetylchlorid wurde auch für die Iso- und Terephthalsäure konstatiert.

Experimentelles. *Diphenyl-2,4,2',4'-tetracarbonsäure*, $C_{16}H_{10}O_8$, B. aus 2,4,2',4'-Dixylil mit 6 Tln. Natriumpyrochromat, 12 Tln. W. u. 10 Tln. konz. H_2SO_4 bei Siedetemp., und Beendigung der Oxydation mit 1,5%ig. $KMnO_4$ in sodaalkal. Lsg. im sd. Wasserbade; zeigt beim Schmelzen mit Resorcin, ohne Chlorzink, fast keine Fluorescenzerscheinung. — *Methylester*, $C_{20}H_{18}O_8$, F. 180—181°. — 2,7-Dimethylphenanthrenchinon gibt mit Natriumbichromat und verd. H_2SO_4 (12 Tle. W. + 10 Tle. konz. H_2SO_4 auf sd. Wasserbade *Phenanthrenchinon-2-carbonsäure*, $C_{16}H_8O_4$, und bei weiter getriebener Oxydation obige Tetracarbonsäure.

2,4,5,2',4',5'-Hexamethyldiphenyl gibt mit Oxalylechlorid, CS_2 und $AlCl_3$ nebeneinander das entsprechende Phenanthrenchinon u. die Dicarbonsäure: (1,2,4,5,7,8)-*Hexamethylphenanthren-9,10-chinon*, $C_{20}H_{10}O_2$ (I); citronengelbe, flächenreiche Prismen, aus Eg., F. 223—224°; ll. in A., Ä., Bzl., sd. Eg. — *Monoxim*, $C_{20}H_{21}O_2N$, eigelbe Flocken, F. 178°; unl. in Soda, sl. in nicht-wss. Lösungsmitteln. Beim Erwärmen mit konz. H_2SO_4 oder beim Erhitzen mit mit



HCl-Gas gesättigtem Eg. und etwas Essigsäureanhydrid im Rohr auf 130° erleidet das Oxim die BECKMANNsche Umlagerung, wobei vielleicht das tautomere *Mono-nitril der Hexamethyldiphensäure*, $C_{20}H_{21}O_2N$, entsteht. — 1,2,4,5,7,8-*Hexamethylphenanthrenchinonmonophenylhydrazon*, $C_{26}H_{26}ON_2$, entsteht aus 1 Mol. Chinon mit 1,2 Mol. Phenylhydrazin in Eg. oder A. in zwei Modifikationen, die beide in Alkali unl. und wahrscheinlich stereoisomer sind, wobei die α -Modifikation die *anti*-, die β -Modifikation die *syn*-Form darstellen würde. α -Modifikation: rote Nadeln, aus A. oder Eg., F. 187°. β -Modifikation: gelbe Nadeln, F. 143°, nicht ganz scharf.

2,4,5,2',4',5'-Hexamethyldiphenyldicarbonsäure, $C_{20}H_{12}O_4 = C_{18}H_2(CH_3)_6(CO_2H)_2$; mikrokristallinisch, aus wenig stark wss. A., sl. in A. und Eg., ll. in Ä., F. 284 bis 285°; färbt sich am Licht oberflächlich kanariengelb. — Die Dicarbonsäure gibt in Sodalsg. mit etwas mehr als der für 6 Methylene berechneten Menge 2%ig. Permanganatlg. beim Erwärmen in Wasserbade die *Diphenyl-2,4,5,2',4',5',2',2'-octocarbonsäure*, $C_{12}H_2(CO_2H)_8$; ist sehr hygroskopisch; sl. in W. mit ungemiein stark saurer Rk.; gibt mit Resorcin, ohne $ZnCl_2$, zusammengeschem., sehr starke Fluoresceinrk.; das Ca-Salz ist in W. ll.; das Ag-Salz, $C_{30}H_4Ag_8O_{16}$, ist etwas l. in W., ziemlich wl. in W., A., Ä. — Beim Trocknen nimmt die S. an Gewicht ab u. wird bei 110° allmählich gewichtskonstant; die übrig gebliebene Substanz dürfte *Diphenylhexacarbonsäuremonoanhydrid*, $C_{18}H_8O_{11} = C_{12}H_4(CO_2H)_4 : (CO_2)_3 : O$, gewesen sein; das aus der in W. gelösten S. gefällte Ag-Salz hatte die Zus. $C_{18}H_4Ag_8O_{12} + 2H_2O$.

3,4,5-Trimethyl-1-aminobenzol, B. (nach LIMPACH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 21. 643 u. Privatmitteilung) aus 1 Mol. reinem, trockenem, salzsaurem, symm. Xylidin mit 1 Mol. absol. Methylalkohol unter 300°, am besten zwischen 250—260° bei einem Druck von 30—33 Atm., Diazotierung des bei 235—245° sd. Anteils der

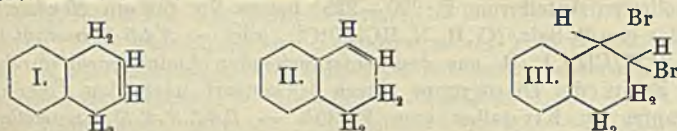
durch Alkali freigemachten Basen, Überführen mit Naphtholdisulfosäure R in den Azofarbstoff, Zerlegung desselben durch Reduktion und Reinigen der so erhaltenen Base über die bei 98,5° schm. *Formylverb.* Daneben wurden sehr viele, weit über 250° sd. Nebensubstanzen erhalten, deren Menge mit der bei der Kernmethylierung angewandten Temp. und Reaktionsdauer wächst und die bei 300—320° und 5-stdg. Dauer schon bei weitem das Hauptprod. bilden. Die daraus isolierten Verb., weißgelbliche Nadeln, aus A., sind schwache Basen, und zwar ausgesprochene *Acridinbasen*; sie sind ll. in A., Ä., Bzl.; die Lsgg. fluorescieren bläulich, sie werden durch Mineralsäuren mit gelber Farbe gel.; diese Acridine sind nicht einheitlich, sondern in größerer Zahl vorhanden. Zwei Krystallfraktionen, von denen die eine bei 223°, die andere bei 172—175° schm., konnten annähernd rein isoliert werden. Letzteres stellt vielleicht ein *Tetramethylacridin*, $C_{17}H_{17}N$, dar. Einen anderen isolierten Anteil vom F. 220—225° halten Vff. für ein *Hexamethylacridin*, $C_{19}H_{21}N$, das ein Pt-Salz, $(C_{19}H_{21}N, HCl)_2PtCl_4$, gibt. — *3,4,5-Trimethyl-1-jodbenzol*, $C_6H_3J = C_6H_3(CH_3)_3J$, B. aus dem entsprechenden Aminobenzol durch Diazotierung und Ersatz der Diazogruppe durch J; erstarrt nach dem Übertreiben mit Wasserdämpfen zu Krystallen vom F. 35°. — *3,4,5,3',4',5'-Hexamethyldiphenyl*, $C_{18}H_{22} = C_{12}H_4(CH_3)_6$, B. aus vorstehendem Jodid durch Schmelzen mit Naturkupfer, zuerst bei 230°, dann auf 250° steigend; aus wss. A., F. 132—133°. — Gibt mit Oxalylchlorid, $AlCl_3$ u. CS_2 ein Gemisch von Carbonsäuren u. Chinonen, von denen letztere das Hauptprod. bilden.

Isophthalsäuredichlorid, $C_8H_4O_2Cl_2 = C_6H_4(COCl)_2$, B. aus Isophthalsäure mit Acetylchlorid bei 130°; durchsichtige Prismen, aus niedrig sd. Lg., F. 43—44°. — *Terephthalsäuredichlorid*, $C_8H_4O_2Cl_2 = C_6H_4(COCl)_2$, B. in analoger Weise; Nadeln oder Blättchen, aus niedrig sd. Lg., F. 83—84°. Daneben entsteht die *Terephthalsäure*, $C_8H_6O_4 = C_6H_4(COOH)_2$; zll. in Bzl., daraus Nadelchen, F. über 300°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 198—212. 8/2. [7/1.] Berlin. Organ. Lab. der Techn. Hochschule.) BUSCH.

D. Butescu, *Über die Oxydation der substituierten Aceanthrenchinone*. Die substituierten Aceanthrenchinone (vgl. LIEBERMANN, BUTESCU, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1213; C. 1912. I. 1906) verhalten sich bei der Oxydation genau wie das Aceanthrenchinon selbst unter B. der zugehörigen substituierten Anthracinon-carbonsäuren. Für die Oxydation löst man das substituierte Aceanthrenchinon in 50—60 Tln. sd. Eg., behandelt mit Chromsäure in Eg. bei Siedetemp. u. krystallisiert aus 50%ig. Essigsäure um. — *β -Methylanthrachinon- α -carbonsäure*, $C_{16}H_{10}O_4 = C_{14}H_8(CH_3)O_2 \cdot CO_2H$, B. aus β -Methylaceanthrenchinon; hellgelbe Nadelchen, F. 295°. — *β -Chloranthrachinon- α -carbonsäure*, $C_{15}H_7O_4Cl = C_{14}H_6O_2Cl \cdot CO_2H$, B. aus β -Chloraceanthrenchinon; gelbe Nadelchen, F. 260°. — *α -Chloranthrachinon- α -carbonsäure*, $C_{15}H_7O_4Cl = C_{14}H_6O_2Cl \cdot CO_2H$, B. aus α -Chloraceanthrenchinon; Blättchen, aus Essigester, F. 205°; sublimierbar in gelben Nadelchen; in Bzl., A. und Ä. viel löslicher als die vorhergehenden SS. — *1,5-Dichloranthrachinon-4-carbonsäure*, $C_{15}H_6O_4Cl_2 = C_{14}H_5Cl_2O_2 \cdot CO_2H$, B. aus 1,5-Dichloraceanthrenchinon; F. 250°; ll. in Aceton, Bzl., Chlf.; wl. in A., Eg. — *1,8-Dichloranthrachinon-5-carbonsäure*, $C_{15}H_6O_4Cl_2 = C_{15}H_5Cl_2O_2 \cdot CO_2H$; gelbe Nadeln, F. 240°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 212—14. 8/2. [7/1.] Berlin. Organ. Lab. der Techn. Hochschule.) BUSCH.

Fritz Straus und Leo Lemmel, *Über Δ^1 -Dihydronaphthalin*. Das von BAMBERGER und LÖPTEK (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 20. 3075; C. 88. 98; LIEBIGS Ann. 288. 75; C. 95. II. 822) beschriebene Δ^1 -Dihydronaphthalin (I.) geht beim Erhitzen mit 5%ig. Na-Äthylatlg. auf 140° quantitativ in das Δ^1 -Dihydronaphthalin (II.) über, dessen Konstitution durch die Oxydation zu Hydrozimt-o-carbonsäure, CO_2H .

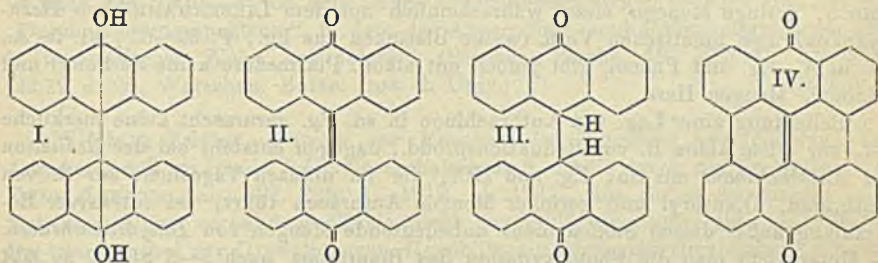
$C_8H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, eindeutig festgelegt ist. Der KW-stoff gibt mit Br ein Dibromid (III.), das sich von dem Dibromid des Δ^2 -Dihydronaphthalin charakteristisch schon im äußeren Aussehen der Krystalle unterscheidet. Ein weiterer Unterschied der beiden isomeren Dihydronaphthaline beruht auf ihrem Verhalten gegen Hg-Acetat. Während das Δ^2 -Dihydronaphthalin das von SAND u. GEUSZLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 3705; C. 1903. II. 1238) beschriebene, in h. Bzl. l. Additionsprod. vom F. 122° liefert, entsteht aus der Δ^1 -Verb. eine in h. Bzl. unl. Verb., die bis 250° nicht schm. und vielleicht überhaupt kein Additionsprod. ist. Durch $Na + A$. wird das Δ^1 -Dihydronaphthalin zu *Tetrahydronaphthalin* reduziert. Letzterer KW-stoff entsteht auch bei der Einw. von Na und Amylalkohol auf das Δ^2 -Dihydronaphthalin; diese Reduktion wird durch den vorausgehenden Übergang der Δ^2 -Verb. in die Δ^1 -Verb. vermittelt.



Die aus rohem Δ^2 -Dihydronaphthalin mittels Hg-Acetat gewonnene Additionsverb. hinterläßt beim Lösen in h. Bzl. eine geringe Menge einer farblosen Hg-Verb., die anscheinend mit dem unten beschriebenen Hg-Derivat des Δ^1 -Dihydronaphthalins identisch ist. — Δ^2 -Dihydronaphthalin (I.). Derbe Blätter, F. $24,5-25^\circ$; Kp_{17} $94,5^\circ$. — Δ^1 -Dihydronaphthalin (II.). Unangenehm riechende Fl., die in einer Kältemischung erstarrt; F. -8 bis -7° ; K_{12} $84-85^\circ$; $D_{16,5}$ $1,0031$. Die äth. Lsg. gibt beim Schütteln mit wss. Hg-Acetat eine weiße Hg-Verb., die in Bzl. unl. und bei 250° noch nicht geschmolzen ist. — Dibromid des Δ^1 -Dihydronaphthalins (III.). Aus dem KW-stoff und Br in Chlf. unter Kühlung. Prismatische, matte Krystalle aus $CS_2 + PAe.$, F. $71-72^\circ$; ll. in Ä. und Bzl., wl. in A. Die methylalkoh. Lsg. reagiert nach kurzem Aufkochen stark sauer (Unterschied von dem Dibromid des Δ^2 -Derivats). Gibt beim Kochen mit methylalkoh. KOH Naphthalin neben öligen Prodd. — Zum Vergleich wird das Dibromid des Δ^2 -Dihydronaphthalins aus dem reinen KW-stoff nach BAMBERGER und LODTER dargestellt, wobei entgegen den Angaben dieser Autoren weder eine HBr-Entw., noch die B. ölgiger Nebenprodd. beobachtet wird. Lange, klare Prismen aus PAe., F. $71,5-72^\circ$; die methylalkoh. Lsg. bleibt auch bei längerem Kochen neutral. — Bei der Oxydation des Δ^1 -Dihydronaphthalins in wss. Emulsion mittels $KMnO_4$ bei $7-10^\circ$ entsteht die *Hydrozint-o-carbonsäure* (F. $166-167^\circ$). — Bei der Einw. von Na auf eine Lsg. von Δ^1 -Dihydronaphthalin in absol. A. wird *Tetrahydronaphthalin*, $C_{10}H_{12}$, erhalten. Kp_{19-20} $91,5-92,5^\circ$; nimmt entgegen der Angabe von BAMBERGER u. KITSCHULT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 23. 1561; C. 90. II. 107) beim Stehen keine Gelbfärbung an. Da das Präparat der Vff. geringe Mengen unveränderten Dihydroprod. enthält, dürfte sein unangenehmer Geruch und die Eigenschaft, sodaalkal. Permanganatlsg. sofort zu entfärben, vielleicht auf diese Beimengung zurückzuführen sein. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 232-41. 8/2. [8/1.] Straßburg i. E. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

Hans Meyer, Richard Bondy und Alfred Eckert, *Über Zweikernchinone der Anthrachinonreihe*. II. Mitteilung. (Vgl. MEYER, Monatshefte f. Chemie 30. 165; C. 1909. I. 1403.) Während *Dianthranol* (I.) durch gelinde Oxydation in *Bianthron* (II.) übergeht, ist die *Ketoform des Dihydrobianthrone* (III.) außerordentlich beständig gegen Oxydationsmittel und läßt sich z. B. aus w., rauchender HNO_3 umkrystallisieren. Die Angabe von PADOVA (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 290; C. 1909. I. 1004), daß man durch Behandeln von Dihydrobianthron III. mit Amylnitrit in

Pyridin Bianthron darstellen könne, ist irrtümlich; man erhält dabei ein leicht in seine Komponenten zerlegbares Gemisch von Anthrachinon mit wenig Dihydrobianthron. — Die *Überführung von Dianthranol in Bianthron* erfolgt am besten dadurch, daß man seine alkal. Lsg. oder die bei seiner Darst. erhaltene Reduktionslsg. unter Rühren in einer wss. Lsg. von Kaliumpersulfat fließen läßt. Es scheidet sich dabei zunächst eine äußerst labile, grüne Substanz aus, die beim Stehen in der Fällungsflüssigkeit oder reinem W., auch beim langsamen Trocknen an der Luft oder im Vakuum in Bianthron übergeht; sehr rasch erfolgt diese Umwandlung in der Wärme, momentan beim Übergießen mit A., Aceton oder Eg. — Auch durch H_2O_2 läßt sich das Dianthranol sehr glatt zum Zweikernchinon oxydieren; diese Rk. ist sogar zur Best. der für die Oxydation benötigten Sauerstoffmenge verwendbar, während oxydimetrische Messungen mit anderen Reagenzien einen mit höheren Verbrauch von O vortäuschen, weil offenbar das dabei äußerst fein ausgeschiedene Bianthron leicht weiter verändert wird.



Läßt man eine klare Lsg. von Bianthron in Eg. längere Zeit am Licht stehen, so scheidet sie gelbliche Kryställchen aus, die sich vom Bianthron durch viel geringere Löslichkeit unterscheiden; die gleiche Substanz entsteht durch die Wrkg. von elektrischem Bogenlicht und unter den Strahlen einer Quarzquecksilberlampe. Zu ihrer Darst. setzt man die sd. Lsg. von je 2 g Bianthron in 1 l Eg. so lange der Einw. direkten Sonnenlichts oder einer anderen starken Lichtquelle aus, bis die ursprünglich grüne Farbe der Lsg. rein gelb geworden ist. Das Reaktionsprod. ist *Mesonaphthobianthron*, $C_{28}H_{12}O_2 = IV.$; citronengelbe Nadelchen (aus Nitrobenzol oder Chinolin), unl. oder swl. in den üblichen Mitteln, gelb l. in h. Nitrobenzol u. Chinolin, ll. in k., konz. H_2SO_4 mit carminroter Farbe und intensiv ziegelroter Fluorescenz; läßt sich mit Hydrosulfit nur sehr schwer in stark alkal. Lsg. verküpen, leichter unter Zusatz von Zinkstaub. Die aus der orangefarbenen Küpe erhältlichen Orangefärbungen werden an der Luft und beim Waschen rein gelb. Verb. IV. wird durch rauchende H_2SO_4 oder HNO_3 nicht verändert, ebensowenig durch schwache Oxydations- und Reduktionsmittel; CrO_3 in Eg. bilden Anthrachinon unter teilweiser Verbrennung zu CO_2 . Bei der Zinkstaubdest. entsteht je nach der angewandten Temp. neben Kohle Anthracen und etwas Dihydroanthracen oder aber (bei ca. 250–300°) auffallenderweise Anthrachinon in ziemlich beträchtlicher Menge u. außerordentlicher Reinheit (F. des Sublimats 286°). — Durch Oxydation von *Helianthron* nach SCHOLL und MANSFELD (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1745; C. 1910. II. 219) erhält man Mesonaphthobianthron in braunen Nadelchen, die erst nach mindestens 18-maligem Umkrystallisieren ihre Farbe über Kupferrot in Hellbräunlichgelb verändern; die Identität der aus Bianthron und Helianthron dargestellten Prodd. ergab sich aus der Übereinstimmung ihrer Absorptionsspektren in konz. H_2SO_4 . — Durch Belichten oder aus der schwefelsauren Lsg. läßt sich das nach SCHOLL dargestellte dunkelfarbige Präparat nicht hell erhalten; nahezu rein gelb wird es, wenn man das durch Eingießen der schwefel-

sauren Lsg. in W. fein verteilte Prod. in Eg.-Suspension mit etwas HNO_3 kocht und dann 3—4 mal aus Nitrobenzol umkrystallisiert.

Die Photooxydation des Bianthrone verläuft qualitativ gleich in saurer (Eg., H_2SO_4), neutraler (Chlorbenzol, Xylol) und basischer (Pyridin) Lsg.; am raschesten erfolgt die B. des Mesonaphthobianthrone in essigsaurer, am langsamsten in schwefelsaurer Lsg. Die aus der Eisessiglsg. dabei in geringer Menge entwickelten, hauptsächlich aus CO , CH_4 , etc., aber sehr wenig H bestehenden Gase rühren nahezu ausschließlich von der Zers. der Essigsäure durch die ultravioletten Strahlen her. Stärker ist die Gasentw., wenn die Rk. in Kohlensäurestrom vor sich geht, und zwar entsteht dann hauptsächlich CO , elementarer H dagegen nicht in nennenswerter Menge. Der bei der Oxydation des Bianthrone abgespaltene H dürfte zum Teil mit dem okkludierten O und dem CO_2 reagieren, reduziert jedoch auch einen geringen Teil der reagierenden Anthrachinonderivate. Nach 90-stdg. Belichten von Bianthron waren entstanden 95% Mesonaphthobianthron, 2% Anthrachinon, geringe Mengen einer wahrscheinlich mit dem LIEBERMANN'schen *Hexahydroanthracen* identischen Verb. (weiße Blättchen aus Eg., F. 62—63°, sl. in Ä., wl. in A., Eg. und Phenol, gibt jedoch mit alkoh. Pikrinsäure keine Färbung) und minimale Mengen Harz.

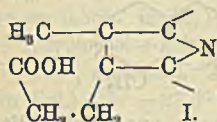
Belichtung einer Lsg. von Anthrachinon in sd. Eg. verursacht keine merkliche Rk., vor allem keine B. von Reduktionsprodd.; dagegen entsteht bei der *Reduktion des Anthrachinone* mit Sn , Eg. und HCl , die im diffusen Tageslicht zur B. von Anthranol, Dianthryl und geringer Mengen Anthracen führt, bei intensiver Bestrahlung außer diesen Stoffen nicht unbedeutende Mengen von *Dihydroanthracen*. — Unterbricht man die Photooxydation des Bianthrone nach 2—3 Stdn., so läßt sich aus dem Filtrat von dem bereits zu 70% entstandenen Mesonaphthobianthron etwas *Dianthranol* gewinnen, das demnach die erste Reduktionsstufe des Bianthrone darstellt, selbst wieder einerseits in Bianthron und Mesonaphthobianthron, andererseits in Hexahydroanthracen und Anthrachinon, bzw. autoxydable Anthrachinonderivate übergeht und bei dauernder Belichtung wieder völlig verschwindet. — Die gelbe, gesättigte Eisessiglsg. des *Dianthranole* färbt sich beim Kochen im Sonnenlicht rasch grün unter B. von Naphthobianthron u. Bianthron; bei genügend langer Belichtung erhält man reines Naphthobianthron in mindestens 90% Ausbeute. — Um das Dianthranol im status nascens vor weiterer Einw. des Lichts, bzw. des freiwerdenden H zu schützen, wurde eine sd. Lsg. von Bianthron in Essigsäureanhydrid mehrere Stunden belichtet; es entstanden reichliche Mengen von *Diacetyldianthranol*. Belichten einer sd. Lsg. des reinen Diacetyldianthranole liefert auch nach langer Zeit nur Spuren von Naphthobianthron, dagegen eine gut krystallisierende, gegen 300° schm. Substanz, die in organ. Mitteln zll. ist u. konz. H_2SO_4 eine bräunlichgelbe, mit HNO_3 verschwindende Farbe erteilt.

Frisch bereitete Lsgg. von *Helianthron* in konz. H_2SO_4 fluorescieren nicht, doch tritt schon nach ganz kurzer Einw. des direkten Sonnenlichts die charakteristische Fluorescenz der Benzanthrone auf. Beim Belichten einer Lsg. von Helianthron (gereinigt durch 5-maliges Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Eg. u. Nitrobenzol vom Kp. 150°) in viel sd. oder k. Eg. scheiden sich ohne Entw. von H hellrotbraune Krystalle aus, die nach dem Auskochen mit Xylol und wiederholtem Umkrystallisieren aus Nitrobenzol in die charakteristischen hellgelben Nadeln des Naphthobianthrone übergehen; die Ausbeute ist auch hier über 90%. Es hinterbleibt ein amorpher, braunroter Rückstand, der die Eigenschaften eines hydrierten Helianthrone zeigt; seine rotviolette Lsg. in konz. H_2SO_4 wird mit etwas CrO_3 intensiv grün. Setzt man die mit möglichst wenig Hydrosulfit dargestellte Küpe des Helianthrone unter Luftabschluß dem Licht aus, so wird sie selbst nach Wochen nicht verändert; anscheinend ist auch hier zum Zustandekommen der Oxydation

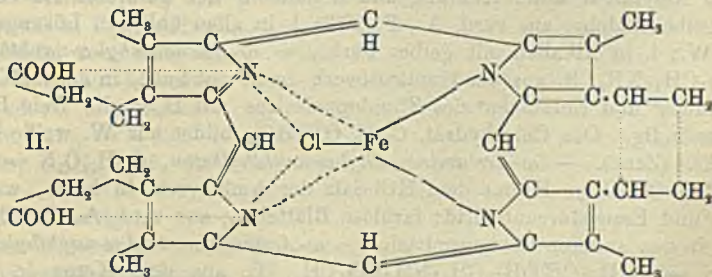
Ggw. der freien Carbonyle notwendig. (Monatshefte f. Chemie 33. 1447—68. 2/12. [11/7.*] 1912. Prag. Chem. Lab. d. Deutschen Univ.)
HÖHN.

D. Iwanowski, *Kolloidales Chlorophyll und die Verschiebung der Absorptionsbänder in lebenden Pflanzen*. HERLITZKA (S. 287) hat den Befund, daß genau wie im Absorptionsspektrum des lebenden Blattes so auch in dem des *kolloidalen Chlorophylls* der erste Absorptionsstreifen in charakteristischer Weise gegen das Ultrarot verschoben ist, als einen Beweis für den kolloidalen Zustand des Chlorophylls in den Blättern herangezogen. Demgegenüber bestätigt Vf. durch neue spektrophotometrische Messungen seine eigenen früheren Beobachtungen (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 25. 416; C. 1908. I. 269), aus denen hervorgeht, daß das Spektrum des kolloidalen Chlorophylls eine Mittelstellung einnimmt zwischen dem des Blattes und dem des gel. Chlorophylls. Als Beweis für den kolloidalen Zustand des Chlorophylls im Blatt kann demnach das Absorptionsspektrum nicht dienen. Schließlich ist auch das Blattspektrum kein reines Absorptionsspektrum, sondern eine Art von „Durchleuchtungsspektrum“, in dem das Absorptions- und Reflexionsspektrum sich in mannigfacher Weise kombinieren. (Biochem. Ztschr. 48. 328—31. 5/2. 1913 [22/12. 1912]. Warschau. Botan. Inst. d. Univ.)
RIESSER.

William Küster, *Beiträge zur Kenntnis des Bilirubins und Hämins*. Die Annahme, daß im Hämin 2 Vinyle enthalten sind, erhält durch die Ergebnisse von EMDE (LIEBIGS Ann. 391. 288; C. 1912. II. 1287), aus denen hervorgeht, daß Natriumamalgam vorhandene Vinyle nicht anzugreifen braucht, eine neue Stütze. Da trotzdem bei der Oxydation von Hemibilirubin Methyläthylmaleinimid erhalten wird, muß im Bilirubin ein Komplex enthalten sein, der bei Oxydation das Imid liefert. Diese Annahme wurde durch die Unters. bestätigt. Das Resultat führt zur Annahme, daß von den beiden Komplexen des Hämins, die bei der Oxydation die Säure I. liefern, der eine beim Übergang in Bilirubin CO₂ verloren hat. Eine weitere Stütze gibt die Tatsache, daß die Veresterung des Bilirubins mit HCl und CH₃OH anders verläuft wie beim Hämin oder Hämatoporphyrin. Bezüglich der Bilirubinsäure entscheidet sich Vf. für die von FISCHER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1579) aufgestellte



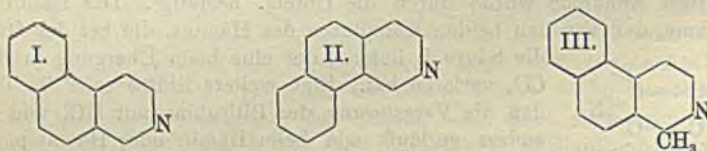
Formel, die infolge der Ergebnisse von PILOTY in Einzelheiten geändert werden muß, gegenüber der von PILOTY verteidigten (LIEBIGS Ann. 390. 191; C. 1912. II. 716). In ihr ist im Gegensatz zum Hämin eine Nichtverknüpfung der beiden Pyrrolkomplexe durch ein Kohlenstoffatom anzunehmen. Die aufgestellte Formel des Hämins (II.) entspricht dem jetzigen Stande der Forschung.



Experimenteller Teil. (Gemeinsam mit P. Deihle und R. Schmiedel.) Durch Oxydation des *Mesoporphyrins* mit Chromsäure wurden aus einer Molekel nicht ganz je eine Molekel *Methyläthylmaleinimid* und *Hämatinsäure* erhalten. Für

den Übergang der in Chlf. leichter löslichen Modifikation des Bilirubins in die in Chlf. schwer lösliche Form, der beim längeren Aufbewahren vor sich geht, ist eine allmählich sich vollziehende Polymerisation und eine Wanderung von Wasserstoff etwa im Sinne einer Keto-Enol-Umlagerung anzunehmen. Frisch aus Dimethylauilin umkrystallisiertes *Bilirubin* nimmt ungefähr 4 Atome Silber in die Molekel auf, ältere Präparate dagegen nur 2 Atome. Silberverb. des Bilirubins werden erhalten durch Fällen der sehr verd. Lsgg. der K- oder Na-Salze durch Silbernitrat oder -sulfat; zuerst rostfarben, färben sich schnell dunkel. Die acide Form des Bilirubins kann auch aus dem in Methylalkohol ll. Ammoniumsalz dargestellt werden. Bei der Oxydation des Bilirubins in saurer u. alkalischer Lsg. wurden sehr geringe Mengen von Substanzen erhalten, die sich zwar nicht sicher identifizieren ließen, aber nach dem ganzen Verhalten als Methyläthylmaleimid und Hämaminsäure anzusprechen sind. (*Ztschr. f. physiol. Ch.* 82. 463—83. 24/12. [24/11.] 1912. Stuttgart. Chem. Lab. d. tierärztl. Hochschule.)
FÖRSTER.

Amé Pictet und B. Manevitch, Über ein Naphthoisochinaldin. Von den durch Kondensation eines Pyridinringes mit 2 Benzolringen gebildeten, theoretisch möglichen 8 isomeren Basen der Formel $C_{13}H_9N$ sind noch die beiden α - u. β -Naphthoisochinoline I. und II. unbekannt. In vorliegender Arbeit beschreiben Vff. die Synthesen von α -Naphthoisochinaldin III. Der Aufbau dieser Verb. ist ganz analog der von PICTET und GAMS (*Arch. Sc. phys. et nat. Genève* [4] 30. 476; C. 1911. I. 568) beschriebenen Synthese von Isochinolinderivaten, indem als Ausgangsprod. an die Stelle des Acetophenons das Methyl- α -naphthylketon tritt. — Die Darst. des Formaminomethyl- α -naphthylketons, das zu der Verb. I. geführt hätte, machte Schwierigkeiten.



Ein Gemisch von α - und β -Methylnaphthylketon erhält man aus Naphthalin in CS_2 mit Acetylchlorid und $AlCl_3$ bei Wasserbadtemp. Man trennt sie über die Pikrate, wobei das der α -Verb. zuerst ausfällt. — *Methyl- α -naphthylketon* bildet ein Öl, Kp. 292—293° ohne Zers. — *Methyl- β -naphthylketon*, Kp.₁₂ 171—172°; erstarrt in der Kälte; farblose Nadeln, aus PAe., F. 51°. — *ω -Isonitrosomethyl- α -naphthylketon*, $C_{13}H_9O_2N = C_{10}H_7 \cdot CO \cdot CH : N \cdot OH$, B. aus Methyl- α -naphthylketon mit Na in A. und Amylnitrit unter Kühlung und Behandeln der gelbroten Na-Verb. mit Eg.; hellgelbe Nadeln, aus verd. A., F. 183°; l. in allen üblichen Lösungsmitteln außer in W.; l. in Alkalien mit gelber Farbe. — *ω -Aminomethyl- α -naphthylketon*, $C_{10}H_7 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH_2$, B. aus der Isonitrosoverb. in A. mit $SnCl_2$ in konz. HCl unter guter Kühlung und Entzinnen des Zinndoppelsalzes mit H_2S ; die freie Base ist sehr unbeständig. Das Chlorhydrat, $C_{13}H_{10}ON \cdot HCl$, bildet aus W. weiße Nadeln, F. 245—250° (Zers.). — *ω -Acetaminomethyl- α -naphthylketon*, $C_{14}H_{15}O_2N = C_{10}H_7 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$, B. aus dem HCl-Salz der Aminoverb. in konz., wss. Lsg. mit KOH und Essigsäureanhydrid; farblose Blättchen, aus verd. A., F. 103°; unl. in W., ll. in den anderen Lösungsmitteln. — *ω -Acetaminomethyl- α -naphthylcarbinol*, $C_{14}H_{15}O_2N = C_{10}H_7 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$, B. aus dem Keton in A. mit Natriumamalgam bei 70—75°; weiße Nadelchen, aus Bzl., F. 145—146°; ll. in A., Ä. Aceton, weniger in Bzl., PAe., unl. in W. — *α -Naphthoisochinaldin*, $C_{14}H_{11}N$ (III.), B. aus dem Carbinol mit P_2O_5 in Xylol bei Siedetemp.; farblose Krystalle, aus A.,

F. 95—96°; l. in den üblichen Lösungsmitteln außer in W. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 35. 40—47. 15/1. Genf. Organ.-chem. Lab. der Univ.) BUSCH.

William Jackson Pope und Thomas Field Winmill, Die Beziehung zwischen Konstitution und Drehungsvermögen bei Tetrahydrochinaldinderivaten. *Benzoyl-l-tetrahydrochinaldin*, $C_{10}H_{11}N \cdot CO \cdot C_6H_5$, $[\alpha]_D^{20} = +329,8^\circ$ (c = 0,5837 in A.), = +247,0° (c = 0,3441 in Bzl.), = +364,5° (c = 0,3375 in Eg.). — *o-Nitrobenzoyl-l-tetrahydrochinaldin*, $C_{17}H_{16}O_3N_2$, citronengelbe Nadeln aus A., ll. in A., Eg., Bzl., $[\alpha]_D^{20} = +17,07^\circ$ (c = 0,8200 in A.), = -58,3° (c = 0,6652 in Bzl.), = +30,0° (c = 0,6906 in Eg.), zeigt anormale Rotationsdispersion. — *m-Nitrobenzoyl-l-tetrahydrochinaldin*, $C_{17}H_{16}O_3N_2$, farblose Nadeln aus A., F. 97°, $[\alpha]_D^{20} = +241,4^\circ$ (c = 0,7053 in A.), = +229,0° (c = 0,7753 in Bzl.), = +250,8° (c = 0,6867 in Eg.). — *p-Nitrobenzoyl-l-tetrahydrochinaldin*, $C_{17}H_{16}O_3N_2$, gelbliche Krystalle aus Bzl. + PAe., F. 110°, ll. in organischen Fl., $[\alpha]_D^{20} = +369,4^\circ$ (c = 0,3425 in A.), = +320,7° (c = 0,3384 in Bzl.), = +379,1° (c = 0,3528 in Eg.). Die drei Nitrobenzoylderivate folgen der FRANKLANDSchen Regel (vgl. Journ. Chem. Soc. London 101. 654; C. 1912. II. 177); die Änderung der Drehung mit dem Lösungsmittel dürfte durch die Änderung des Assoziationszustandes bestimmt sein. — *p-Toluoyl-l-tetrahydrochinaldin*, $C_{18}H_{19}ON$, farblose Nadeln aus verd. A., F. 113°, sl. in organischen Fl., $[\alpha]_D^{20} = -334,3^\circ$ (c = 0,3515 in A.), = +250,9° (c = 0,3338 in Bzl.), = +371,4° (c = 0,3231 in Eg.); die Werte zeigen ähnliche Regelmäßigkeit wie die der p-Nitroverb., sind aber kleiner.

Toluol-p-sulfo-l-tetrahydrochinaldin, $C_{17}H_{19}O_2NS$, farblose Pyramiden aus A., F. 109°, $[\alpha]_D^{20} = -136,0^\circ$ (c = 0,3392 in A.), = -134,4° (c = 0,3254 in Bzl.), = -122,2° (c = 0,3478 in Eg.); die schwere SO_2 -Gruppe bewirkt die Erhaltung der Linksdrehung der Base. — *Nitrobenzol-m-sulfo-l-tetrahydrochinaldin*, $C_{16}H_{16}O_4N_2S$, farblose Krystalle aus A., F. 132°, die gesättigte alkoh. Lsg. enthält bei 20° 1,5%, $[\alpha]_D^{20} = -85,6^\circ$ (c = 0,3692 in A.), = -124,0° (c = 0,3365 in Bzl.), = -96,9° (c = 0,3857 in Eg.); auch hier vermindert die NO_2 -Gruppe die Linksdrehung. — *2-Nitrotoluol-4-sulfo-l-tetrahydrochinaldin*, $C_{17}H_{18}O_4N_2S$, gelbe Krystalle aus A., F. 125°, swl. in k. A., $[\alpha]_D^{20} = -48,7^\circ$ (c = 0,3438 in A.), = -21,0° (c = 0,3278 in Bzl.), = -27,3° (c = 0,3481 in Eg.); die p- CH_3 -Gruppe vermindert ebenfalls die Linksdrehung; die Rotationsdispersion hängt sehr vom Lösungsmittel ab. — *α -Naphthoylechlorid*, aus α -Naphthoesäure und PCl_5 , farblose Krystalle, F. 20°, reagiert nur langsam mit W. — *α -Naphthoyl-l-tetrahydrochinaldin*, $C_{21}H_{19}ON$, Nadeln aus verd. A., F. 150°, $[\alpha]_D^{20} = +396,2^\circ$ (c = 0,3337 in A.), = +338,3° (c = 0,3421 in Bzl.), = +397,8° (c = 0,3388 in Eg.). — *β -Naphthoyl-l-tetrahydrochinaldin*, $C_{21}H_{19}ON$, farblose Nadeln aus Bzl. + A., F. 186°, ll. in Bzl., Eg., wl. in A., $[\alpha]_D^{20} = +339,3^\circ$ (c = 0,3562 in A.), = +256,2° (c = 0,7343 in Bzl.), = +373,6° (c = 0,6959 in Eg.); zwischen der α - und der β -Verb. bestehen keine sehr großen Unterschiede, doch hängt die Drehung der β -Verb. sehr vom Lösungsmittel ab. — *Naphthalin- α -sulfo-l-tetrahydrochinaldin*, $C_{20}H_{19}O_2NS$, farblose Nadeln aus A., F. 129°, swl. in sd. A., ll. in Aceton, $[\alpha]_D^{20} = +103,9^\circ$ (c = 0,4065 in A.), = +74,9° (c = 0,3338 in Bzl.), = +89,0° (c = 0,3511 in Eg.). — *Naphthalin- β -sulfo-l-tetrahydrochinaldin*, $C_{20}H_{19}O_2NS$, farblose Blättchen aus A., F. 89°, ll. in organischen Fl., $[\alpha]_D^{20} = -225,8^\circ$ (c = 0,3809 in A.), = -232,0° (c = 0,3438 in Bzl.), = -206,4° (c = 0,3368 in Eg.).

Diese Unterss. an diesen Substanzen, die erhebliche Differenzen zwischen den Drehungswerten aufweisen, ergeben eine auffallende Übereinstimmung mit der FRANKLANDSchen mechanischen Hypothese; man wird diese daher weiterhin gelten lassen, darf dabei aber nicht vergessen, daß die Beziehungen zwischen Drehung, Lösungszustand und Konstitution sicherlich viel zu verschränkt sind, als daß sie

durch ein so einfaches mechanisches Schema erklärt werden könnten. (Journ. Chem. Soc. London 101. 2309—25. Dez. 1912. Cambridge. Univ. Chem. Lab.)

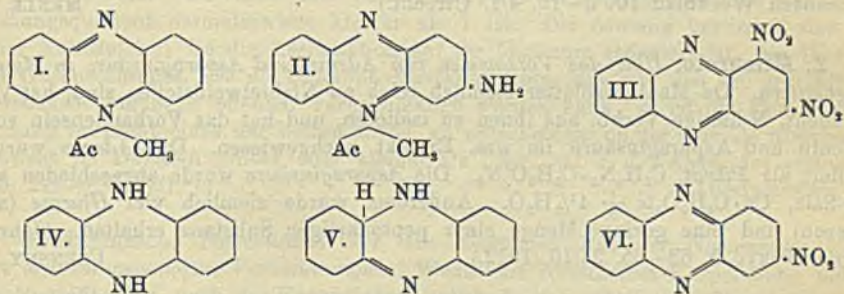
FRANZ.

F. Kehrman und E. Havas, *Zur Kenntnis des Phenazins*. Die Vf. geben für die Darst. des *o*-Nitrodiphenylamins aus *o*-Nitrochlorbenzol, Anilin u. Na-Acetat (Ölbad, Außentemp. 215°), sowie für die Reduktion der Nitroverb. in A. mittels SnCl_2 + rauchender HCl zu *o*-Aminodiphenylamin ausführliche Vorschriften, auf die hier verwiesen wird. — *Phenazin*. Beim Erhitzen von *o*-Aminodiphenylamin (1 Mol.), *o*-Nitrodiphenylamin (1,6 Mol.) und Na-Acetat zum Sieden. — *Methylphenazoniumsalze* (I.). *Methylschwefelsaures Salz*. Beim Eintragen von Dimethylsulfat in eine 120° warme Lsg. von Phenazin in Nitrobenzol. Grünstichig gelbe, prismatische Krystalle, l. in W. mit gelber Farbe. Enthält bisweilen Phenazinsalz in isomorpher Mischung und löst sich dann in W. unter Hydrolyse des letzteren und Zurücklassung von unl. Phenazin. Die wss. Lsg. schmeckt anfangs schwach bitter, dann heftig beißend und reizt die Schleimhäute. — *PtCl₄-Salz*, $(\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{Cl})_2\text{PtCl}_4$. Goldgelbe Krystalle, fast unl. in W. — *Bichromat*, $(\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_2)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Orangegelbe Nadeln, swl. in W. — Beim Hinzufügen von wss. KJ-Lsg. zu einer wss. Lsg. des Methylsulfats wird die Lsg. zunächst orangefarben (B. des n. Jodids), trübt sich dann und scheidet ein *Chinhydronsalz* aus 1 Mol. *Methylphenylazoniumtrijodid* und 2 Mol. *Methyldihydrophenazin*, $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{J}_3 + 2\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_2$, aus. Blauglänzende Blättchen (aus A.), wl. in k. W., sl. in A. mit gelblichgrüner Farbe. — Als Chinhydrone sind wahrscheinlich manche der bisher beschriebenen, sehr dunkelfarbenen Jodide von Oniumverb. (vgl. HANTZSCH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 68; C. 1909. I. 545), sowie die von HANTZSCH studierten grünen u. dunkelbraunen Sulfite aufzufassen. Die von O. FISCHER u. FRANCK (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 26. 181; C. 93. I. 524) gelegentlich der Alkylierung des Phenazins mit Halogenalkylen erhaltenen dunkelgrünen Perjodide sind wahrscheinlich ebenfalls Chinhydronsalze gewesen. Die in derselben Mitteilung beschriebenen vermeintlichen Alkylnaphthophenazoniumhydroxyde sind jetzt als N-Methyl-, bezw. N-Äthylrosindon aufzufassen. — Die löslichen Salze des Methylphenazoniums zerfallen in Lsg. langsam bei gewöhnlicher Temp., schneller in der Wärme unter Abspaltung von Phenazin. Schwach saure Lsgg. des methylschwefelsauren Salzes werden an der Luft langsam dunkelrot. Eine alkoh. Lsg. des methylschwefelsauren Salzes färbt sich bei Zusatz von NaOH bei Luftzutritt rot und scheidet beim Verdünnen mit W. Phenazin aus. Auch wss. NH_3 bewirkt in der Hauptsache den Zerfall in Phenazin und Methylalkohol.

3-Aminomethylphenazoniumsalze (II.). Das *Sulfat* entsteht, wenn man durch eine bei 30° gesättigte Lsg. von Methylphenazoniummethylsulfat in A. Luft hindurchsaugt, die mit Ammoniakdämpfen gesättigt ist. Grünglänzende Krystalle. — *Bromid*. Grüne Nadeln aus W. oder A. — *Nitrat*. Grüne Nadeln aus W. oder A. — *PtCl₄-Salz*, $(\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{Cl})_2\text{PtCl}_4$. Rote Krystalle, wl. in W. — Nach CLAU (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 8. 39; C. 75. 180) entsteht beim Kochen von Phenazin mit rauchender H_2SO_4 und rauchender HNO_3 ein Mononitroderivat vom F. 209 bis 210°. Bei der Wiederholung dieses Verf. haben die Vf. nur einen vollständigen Zerfall des Körpers beobachtet. — *1,3-Dinitrophenazin* (III.). Beim langsamen Erwärmen einer Lsg. von Phenazin in konz. H_2SO_4 mit konz. HNO_3 auf 130°. Strohgelbe Nadeln aus Xylol, zers. sich oberhalb 200°; swl. in W., A., Eg., Bzl.; l. in konz. H_2SO_4 mit orangegelber Farbe. — *Dinitrodihydrophenazin*, $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_4$ (KEHRMANN, MESSINGER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 26. 2373; C. 93. II. 1003; LEEMANN, GRANDMOUGIN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1306; C. 1908. I. 2095). Beim Einleiten von H_2S in eine h. alkoh., mit konz. NH_3 versetzte Lsg. von Dinitrophenazin. Violettblaue, samtartig glänzende Nadeln aus Äthylbenzol; wl. in sd. Eg., zl. in

Benzoessäureester mit blauer Farbe. Die anfangs dunkelgrüne Lsg. in konz. H_2SO_4 wird beim Stehen orangegelb unter B. von Dinitrophenazin.

HINSBERG und GARFUNKEL (LIEBIGS Ann. **292**. 259; C. 96. II. 919) erhielten beim Kochen von *Dihydrophenazin* mit Essigsäureanhydrid ein *Diacetylderivat* vom F. 180° und schlossen daraus auf die symmetrische Formel des Dihydrophenazins (IV.). TICHWINSKI und WOLOCHOWITSCH (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **37**. 8; C. 1905. I. 1263) erhielten unter gleichen Bedingungen nur ein *Monoacetylderivat* und zogen deswegen die asymmetrische Formel (V.) vor. HINSBERG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 2800; C. 1905. II. 1265) bestätigte dann die Angaben von TICHWINSKI und WOLOCHOWITSCH, stellte aber fest, daß das Monoacetylderivat beim Kochen mit Acetanhydrid in das Diacetylderivat übergeht. Er nimmt mit Recht an, daß bei dem Vers. von HINSBERG und GARFUNKEL eine Beimengung die B. des Diacetylderivats beschleunigt haben könne. Wie nun die Vff. gefunden haben, erhält man aus reinem Dihydrophenazin und reinem Acetanhydrid direkt nur das Monoacetylderivat; setzt man aber von vornherein eine Spur $ZnCl_2$ zu, so entsteht sofort das Diacetylderivat. Dihydrophenazin löst sich in konz. H_2SO_4 mit intensiv gelber Farbe und wird auf Eiszusatz dann unverändert wieder ausgefällt. Im Anschluß an diese Beobachtungen diskutieren die Vff. die beiden Dihydrophenazinformeln und kommen zu dem Schluß, daß das farblose Dihydrophenazin wahrscheinlich symmetrisch, das Monoacetylderivat und das gelbe Sulfat höchst wahrscheinlich asymmetrisch, und das Diacetylderivat symmetrisch konstruiert sind. —



2-Nitrophenazin (VI.) entsteht neben *Nitrodiaacetyldihydrophenazin*, wenn man das Dihydrophenazin mit Acetanhydrid und etwas $ZnCl_2$ kocht und das Diacetylderivat in Eg. mit konz. HNO_3 auf dem Wasserbade erwärmt. Gelbe Krystalle aus A., F. 214° ; unl. in W., wl. in A. u. Eg., l. in konz. H_2SO_4 mit orangegelber Farbe; sublimiert unzers. — *Nitrodiaacetyldihydrophenazin*, $C_{16}H_{13}N_3O_4$. Hellgelbe, prismatische Krystalle, F. 166° ; unl. in W., ll. in A. und Eg. Die trübgrünblaue Lsg. in konz. H_2SO_4 wird beim Erwärmen rein grün und auf Wasserzusatz dann rot. Hierbei entsteht, neben anderen Prodd., in beträchtlicher Menge *2-Aminophenazin*. — *2-Aminophenazin* (O. FISCHER, HEPP, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **22**. 357; C. 89. I. 427) wird erhalten, wenn man Nitrodiaacetyldihydrophenazin in h. A. mittels $SnCl_2$ + konz. HCl reduziert, das metallisch grüne Sn-Doppelsalz des Aminodihydrophenazins in W. mittels $FeCl_3$ oxydiert u. das dunkelrote Sn-Doppelsalz des Aminophenazins in h. alkoh. Lsg. durch konz., wss. NH_3 zersetzt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**. 341—52. [14/1.] Lausanne. Organ. Lab. d. Univ.) SCHMIDT.

G. Munaretto, *Über die Substanzen, welche die Hitzekoagulation der Eiweißkörper verhindern.* Unter den koagulationshemmenden Substanzen erwiesen sich *Formaldehyd* u. *schweflige Säure* als die aktivsten Agenzien. Andere reduzierende Substanzen — As_2O_3 , H_2S , $NaNO_2$ — zeigten sich unwirksam. Die Koagulation

eines auf die Hälfte verd. Eiweißes wird bei einer Konzentration von 0,7% SO_2 verhindert, Rinderserum durch 14,84% SO_2 , bzw. 0,36% Formaldehyd. Der Zusatz von SO_2 u. HCHO bewirkt eine Erhöhung der Viscosität der Eiweißlösungen. Rinderserum wird in Berührung mit SO_2 bei Zimmertemperatur gelatinös. Die Änderung der Viscosität u. die Überführung der Eiweißkörper aus dem Hydrosol in den Hydrogelzustand deuten auf einen unter dem Einfluß der koagulationshemmenden Agenzien sich vollziehenden Denaturierungsvorgang. (Arch. d. Pharmacol. sperim. 14. 460—68. 15/11. 469—79. 1/12. 1912. Padua. Pharmakol. Inst. d. Univ.)
GUGGENHEIM.

Physiologische Chemie.

Ludwig Pincussohn, *Physiologische Chemie*. Bericht über die Fortschritte von Januar bis Oktober 1912. (Fortschr. der Chemie, Physik u. phys. Chemie 6. 309 bis 332. 1/2.)
BLOCH.

W. E. Ringer, *Die Bestimmung der Reaktion von Flüssigkeiten und deren Bedeutung für biochemische Prozesse*. Es werden die bekannten Methoden zur Messung der Acidität und Alkalinität von Fl. beschrieben und die zwischen der Rk. der Körperflüssigkeiten und deren Funktion obwaltenden Beziehungen besprochen. (Chemisch Weekblad 10. 3—15. 4/1. Utrecht.)
HENLE.

Z. Mimuroto, *Über das Vorkommen von Adenin und Asparaginsäure in Maulbeerblättern*. Da Maulbeerblätter ziemlich reich an Nichteiweißstoffen sind, hat Vf. versucht, N-haltige Verb. aus ihnen zu isolieren, und hat das Vorhandensein von Adenin und Asparaginsäure im wss. Extrakt nachgewiesen. Das Adenin wurde isoliert als Pikrat, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$. Die Asparaginsäure wurde abgeschieden als Cu-Salz, $\text{Cu} \cdot \text{C}_4\text{H}_5\text{O}_4\text{N} + 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Außerdem wurde ziemlich viel Glucose (als Osazon) und eine geringe Menge einer peptonartigen Substanz erhalten. (Journ. Agric. Tokyo 5. 63—65. 24/10. 1912.)
CZENSNY.

U. Suzuki und S. Matsunaga, *Über das Vorkommen von Nicotinsäure (m-Pyridin-carbonsäure) in der Reiskleie*. Die Isolierung der S. geschah auf folgende Weise. Die entfettete Kleie wird wiederholt mit h. A. ausgezogen. Der stark eingeeengte Extrakt wurde mit W. versetzt und Fette und andere Verunreinigungen durch Ä. entfernt. Nach dem Ansäuern mit verd. H_2SO_4 fällt man mit Phosphorwolframsäure. Der Nd. wurde mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ zerlegt und im Filtrat das $\text{Ba}(\text{OH})_2$ entfernt. Bei Zusatz von Pikrinsäure zur Lsg. scheidet sich nunmehr das Pikrat der Nicotinsäure, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$, aus in einer Ausbeute von ca. 1 g auf 1 kg Kleie. (Journ. Agric. Tokyo 5. 59—61. 24/10. 1912.)
CZENSNY.

C. van Wisselingh, *Über den Nachweis von Carotinoiden in der Pflanze*. Mit Hilfe von alkoh. KOH haben sich in den Zellen verschiedener pflanzlicher Gewebe Krystallaggregate abscheiden lassen, die mikrochemisch untersucht wurden u. sich als Gemische mehrerer Carotinoide erwiesen. Insbesondere wurden Carotin und Xanthophyl aufgefunden. Bei Haematococcus pluvialis glückte der Nachweis eines dritten carotinartigen Farbstoffs, welchem die Alge ihre blutrote Farbe verdankt. Die Ergebnisse der Verss. entsprechen denen der von anderen Autoren ausgeführten makrochemischen Unterss. (Pharmaceutisch Weekblad 50. 49—51. 11/1. Groningen.)
HENLE.

J. J. Blanksma, *Die Bestandteile von Lycoperdon bovista*. Durch Extraktion dieses Pilzes mittels sd. 96%ig. A. wurden ein stearinartiger, bereits von BAMBERGER und LANDSIEDL (Monatshefte f. Chemie 26. 646; C. 1905. II. 1608) beschriebener Körper vom F. 165° u. Tyrosin(?) u. *Leucin* erhalten. Ferner wurden drei Enzyme in dem Pilz nachgewiesen: eine Trehalase, Invertase u. Diastase. — Durch 2stdg. Kochen der dunkelbraunen Capillitia mit 30%ig. HCl erhält man in guter Ausbeute *Glucosaminchlorhydrat*. (Chemisch Weekblad 10. 96—100. 1/2. Amsterdam.) HENLE.

L. Maquenne und **E. Demoussy**, *Über den Wert des Atmungsquotienten der grünen Blätter und eine neue Bestimmungsweise desselben*. (Vgl. S. 715.) Die verschiedenen zur Best. des Atmungsquotienten dienenden Methoden schließen immer noch Fehlerquellen in sich, so daß die gefundenen Werte nur Minimalwerte sind und um etwa 10% hinter dem wahren Wert zurückbleiben dürften. Aus den Resultaten ihrer Bestst. folgern Vff., daß, mit alleiniger Ausnahme von *Aspidistra*, der Atmungsquotient der grünen Blätter während der ganzen Zeit der aktiven Vegetation größer als 1 ist, und daß seine Abnahme, und vor allem sein Herabgehen unter 1 ein Zeichen des Verfalles ist. — Um zu erfahren, ob das Verhältnis $\text{CO}_2 : \text{O}$ größer oder kleiner als 1 ist, genügt es, zu ermitteln, ob in der betreffenden Atmosphäre der N-Gehalt zu- oder abnimmt. Es ergab sich, daß in allen Fällen, wo der N-Gehalt am Ende des Vers. höher, als am Anfang desselben war, der Atmungsquotient normalerweise kleiner als 1 ist. Die Atmung bestimmt also in einer Atmosphäre, wo die Assimilation auf ihr Minimum reduziert ist, das Wesen des Gasaustausches. Da die Chlorophyllwirkung unter den von den Vff. gewählten Versuchsbedingungen offenbar vernachlässigt werden kann, so ist die Unters. der Atmung im Licht eines der besten Mittel, zu entscheiden, ob der normale Atmungsquotient im Dunkeln größer oder kleiner als 1 ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 278—83. [27/1.*].) DÜSTERBEHN.

G. Marinesco, *Forschungen über den kolloidalen Bau der Nervenzellen und ihre erfahrungsgemäßen Veränderungen*. Weder die NISSLSchen Körperchen, noch die Neurofibrillen, noch das Karyoplasma haben den physikalischen Charakter, den die durch die verschiedenen histologischen Verff. entstandene Struktur anzeigen. Die Unterss. des Vfs. zeigen, daß das *Protoplasma* ein Kolloidkomplex ist, dessen Struktur von einer Zellart zur anderen wechselt, und der durch die verschiedenen (fällenden) Fixiermittel verändert wird. Alle Agenzien, die den kolloiden Zustand der Zellgranulationen abändern, verändern ihre Färbung. Im allgemeinen verhält sich das Protoplasma wie ein negatives Kolloid; es wird durch SS. gefällt, durch Alkalien homogenisiert. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 11. 209—25. November [5/8.] 1912. Bukarest.) RONA.

Henri De Waele, *Unterschied zwischen venösem und arteriellem Blute nach Einspritzung von Pepton*. *Fixieren des Antithrombins*. Wird nach einer Pepton-einspritzung die Gerinnbarkeit zu gleicher Zeit geprüft an Blut, das der Carotis einerseits und der Inguinalis andererseits entnommen wird, so ergibt sich, daß das arterielle Blut früher intensiver und länger Antithrombin enthält. Daraus geht hervor, entweder, daß das Antithrombin während des Kreislaufes verbraucht wird an den Stellen, wo die vorhergegangene thromboplastische Wrkg. des Peptons wandständige Gerinnungen hervorgebracht hatte, oder daß gewisse Zell- resp. Gewebegruppen fähig sind, das Antithrombin zu fixieren. Beide Auffassungen sind übrigens vereinbar.

Es versteht sich demnach, daß die Peptonimmunität länger dauert als das Vor-

handensein des Antithrombins im Blute, und daß die antianaphylaktischen Erscheinungen sich auch an Stellen kundgeben, welche weit entfernt oder sogar nicht unmittelbar verbunden sind mit den Stellen, wo die anaphylaktisierenden Einspritzungen stattgefunden haben. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 16. 309—11. 25/1. 1913. [4/10. 1912.] Gent. Physiolog., hygien. u. bakteriolog. Lab. d. Univ.)
PROSKAUER.

Henri De Waele, *Betrachtungen über die Blutgerinnung*. Jede Subst., die sich mit den Blutbestandteilen zu verbinden oder nur das Gleichgewicht des Kolloidkomplexes des Blutes zu ändern vermag, hat eine thromboplastische Wrkg. Ein Protein, das in das Blutplasma eingebracht wird, braucht zur Entfaltung seiner thromboplastischen Wrkg. die Vermittlung von einem Komplex: Komplement und spezifische Aminosäure. Durch den Abbau der organ. Proteine kreisen solche Komplexe fortwährend im Blute, und es müssen sich auch demnach stetig wandständige Gerinnungen in den Gefäßen bilden, welche aber andererseits durch die Sekretion von Antithrombin wieder in einem wahrscheinlich etwas abgeänderten Zustand gel. werden. — Die Gerinnung in vitro läßt sich nach demselben Schema deuten: die Komplexe, um so mehr wenn durch Verletzungen freigewordene Zellsäfte oder Zelltrümmer hinzukommen, bringen das Blut bald zur Gerinnung. Eine entgegengesetzte Antithrombinsekretion findet nicht statt. Je weniger vorgebildetes Antithrombin das Blut enthält, desto schneller wird die Gerinnung ablaufen. Durch diese Antithrombinsekretion wird in vivo ein gewisses Gleichgewicht bedingt, auf welchem eine mittlere Zus. des Blutes u. eine mittlere Gerinnungsfrist beruht.

Das Komplex (Komplement, spezifische Aminosäure) wäre demnach das *Thrombozym* oder *Fibrinferment*, (ohne daß Vf. mit der Beibehaltung der Bezeichnung die Beibehaltung des Begriffes eines Fermentes bezweckt). Viele Stoffe, die nicht Proteinatur haben, vermögen sich direkt mit dem plasmatischen Bestandteile zu verbinden und thromboplastisch zu wirken: hier ist der Begriff eines Thrombozyms überflüssig. Das Komplement scheint ein gemeinsames Lösungsmittel zwischen dem Fibrinogen und der Aminosäure zu sein, durch welche (als Zwischenkörper fungierend) die Verb. des Fibrinogens mit einem thromboplastisch wirkenden Protein ermöglicht wird. Durch die bekannte Unbeständigkeit des Komplementes wird das Gleichgewicht im Koagulum geändert; so kann in gewissen Fällen das viel beständigere Antithrombin die Überhand gewinnen, und auf dessen Wrkg. dürfte die Thrombolysse oder Fibrinolysse beruhen. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 16. 311—17. 25/1. 1913. [4/10. 1912.] Gent.) PROSKAUER.

Henri De Waele, *Über die Beziehungen zwischen der Blutgerinnung und dem Blutdruck in der Anaphylaxie*. Die Rk. des Organismus auf die parenterale Einführung von Proteinen oder sonstigen Stoffen, welche sich im Organismus verbinden können, gibt sich im Blutplasma kund durch zwei aufeinander folgende Phasen, die thromboplastische u. antithrombische, welche sich durch eine Kurve darstellen lassen. Letztere zeigt ein wellenförmig wechselndes Überwiegen der einen oder der anderen Phase; die Wellen sind sehr lang, wenn die eine oder die andere Phase enorm überwiegt. Von den hier zusammen wirkenden 4 Faktoren wirken 2 in einer Richtung, 2 in der anderen; es sind dies: die Subst., die vorhandene Menge des Komplementes, die Antithrombinsekretion, die Fixation des Antithrombins im Organismus. Ihren kombinierten Variationen verdankt die Kurve ihre Wellenförmigkeit.

Die Proteinimmunität wird bedingt durch die antithrombische Phase; sie ist mehr oder weniger stark je nach der sinkenden Welle der Kurve im Augenblick

der Injektion. Die Blutdruckkurve folgt der Kurve der Gerinnungsfristen, sie sinkt mit jedem thromboplastischen Vorherrschen, steigt mit der antithrombischen, kehrt aber nach und nach zur Norm zurück. Trotzdem kommt es mit gewissen Stoffen vor, daß die Kurvenwellen des Blutdruckes sehr gering sind, die der Gerinnungsfristen dagegen sehr ausgesprochen: nicht alle Subst. wirken auf den Gesamtkreislauf, und es tritt hier eine gewisse, jedoch gering spezifische Lokalisation der thromboplastischen Wrkg. hervor. Die Peptonintoxikation oder das SCHMIDT-MÜHLHEIMSche Phänomen ist ein besonderer Fall einer allgemeinen Erscheinung: Jede Subst., in das Blut eingeführt, übt eine thromboplastische Wrkg. aus. Mit Proteinen, an welche der Organismus gewöhnt oder normalerweise anaphylaktisiert ist, oder mit Proteinen, für die der Organismus sensibilisiert ist, heißt die Erscheinung „anaphylaktischer Shock“. Auf eine Peptonintoxikation folgt eine rasche und starke Antithrombinsekretion, welche das Tier rettet. Mit wenig aktiven Subst. läßt sich aus der Kurve der Verlauf einer ganz ähnlichen Erscheinung andeutungsweise lesen. Wenn die sofortige Intoxikation, die allgemeiner Art ist, abgelaufen ist, sieht man schon nach einigen Minuten für gewisse giftige Organextrakte, später für Toxine, eine protahierte sekundäre, diesmal spezifische Vergiftung auftreten. Über diese letztere Intoxikation wird Vf. besonders berichten. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 16. 318—29. 25/1. 1913. [4/10. 1912.] Gent.)

PROSKAUER.

A. Besredka, H. Ströbel und F. Jupille, *Anaphylatoxin, Peptotoxin und Pepton in ihren Beziehungen zur Anaphylaxie*. *Typhusbacillen*anaphylatoxin und -endotoxin sind durchaus verschiedene Substanzen; das erstere ist ein *Peptonderivat* oder ein *Eiweißspaltprod.*, ganz so wie das Peptotoxin, das aus Agar oder aus einem Präcipitat gewonnen wird. Die Aufspaltung durch das Komplement geht nur dann vor sich, wenn das Pepton von dem Agar, resp. von Bakterien adsorbiert ist. Peptonshock u. anaphylaktischer Shock sind zwar sehr ähnlich, jedoch verleiht das Überstehen des ersteren dem Meerschweinchen keine Immunität für den anaphylaktischen Shock. *Bacillen*anaphylatoxin kann man intravenös in steigenden Dosen bei rascher Aufeinanderfolge applizieren; das Anaphylatoxin teilt diese Eigenschaft mit dem Peptotoxin u. Pepton. Die Vaccination mit den 3 Stoffen ist von dem Gewicht der Tiere u. der Giftdosis abhängig und für alle 3 Substanzen lokal, d. h. nur bei intravenöser Injektion wirksam. Das Anaphylatoxin sowohl wie das Peptotoxin u. das Pepton haben mit der Anaphylaxie selbst nichts gemein. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 16. 249—67. 25/1. 1913. [21/9. 1912.] Paris. Inst. PASTEUR.)

PROSKAUER.

H. Dold und K. Aoki, *Beitrag zur Frage der Identität des in vitro darstellbaren mit dem in vivo entstehenden anaphylaktischen Gifte*. Ebenso wie Pferdefleisch durch eine 1—10 täg. Vorbehandlung mit 70—100%ig. A. seiner anaphylaktogenen Fähigkeiten in vivo verlustig geht, verliert auch in vitro das Pferdefleisch- bzw. Pferdeserumeiweiß — und zwar spezifische u. nicht spezifische Präcipitate desselben — durch eine 10 täg. Vorbehandlung mit 96%ig. A. seine Fähigkeit zur Anaphylatoxinbildung. Andererseits sind 15 Tage lang in 96%ig. A. gehaltene Bakterien (Paratyphus B), die nach früheren Verss. der Vff. sich trotzdem noch ebenso gut zur Abspaltung des Anaphylatoxins in vitro eignen, wie frische Bakterien, auch noch ebenso wie unvorbehandelte Bakterien imstande, in vivo aktive Anaphylaxie zu erzeugen. Es besteht also in beiden Fällen eine Parallelität, welche für eine Übereinstimmung des in vitro darstellbaren Anaphylatoxins mit dem in vivo entstehenden anaphylaktischen Gifte spricht. Es gelingt, auch aus nicht spezifischen Präcipitaten von artfremdem Eiweiß, z. B. Alkoholnd. von Pferdefleischeiweiß, in vitro Anaphylatoxin abzuspalten. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap.

I. Tl. 16. 357—66. 25/1. 1913. [25/10. 1912.] Straßburg. Inst. f. Hyg. u. Bakteriolog. d. Univ.) PROSKAUER.

T. B. Aldrich, *Der Jodgehalt kleiner, mittelgroßer und großer Schilddrüsen vom Schaf, Rind und Schwein*. Es wurde der Jodgehalt einer größeren Anzahl gemischter Durchschnittsmuster von Schilddrüsen vom Schaf, Rind und Schwein untersucht. Der Jodgehalt der Schweineschilddrüsen betrug im Durchschnitt 0,047%, der der Rinderschilddrüsen 0,036%, der der Schilddrüsen vom Schaf 0,025%. Bei den Schilddrüsen vom Schaf und Schwein ging hoher Jodgehalt parallel mit geringer Größe der Drüse; bei den Rinderschilddrüsen wurde dies Verhältnis nicht beobachtet. (Amer. Journ. Physiol. 31. 125—30. 1/11. 1912.)

HENLE.

E. Starkenstein und M. Henze, *Über den Nachweis des Glykogens bei Meeresmollusken*. Bei Cephalopoden u. Aplysien konnte Glykogen bisher nicht einwandfrei nachgewiesen werden. Zu geringe Werte oder negatives Ergebnis kann durch die Tätigkeit der hochwertigen Diastase dieser Tiere verursacht werden, die in kurzer Zeit das vorhandene Glykogen auch bei Zimmertemp. abbaut. Andererseits können bei der Alkoholfällung des Glykogens komplexe Glucosaminderivate mit niedrigeren werden, die nach den bisherigen Methoden als Glykogen identifiziert wurden. In der vorliegenden Arbeit wurden auf Glykogen untersucht: Eledone, Octopus, Aplysia punctata und Aplysia limacina. Zum Nachweis wurde es jedesmal in reinem Zustande dargestellt, was durch folgende Arbeitsweise erreicht wurde. Nach der Tötung wurden die Tiere sofort längere Zeit in sd. Kalilauge gekocht, um die beigemengten Pentosan- und Glucosaminderivate möglichst vollständig zu zerstören. Nach dem Fällen mit einem Volumen A. wurde rasch vom Nd. abfiltriert, der Nd. gewaschen, in toto mit HCl hydrolysiert und der gebildete Zucker bestimmt. Zur Darst. reinen Glykogens muß der Nd. in verd. S. aufgelöst u. mehrfach umgefällt werden. Das aus Octopus u. Aplysia dargestellte Glykogen ist ein reines, weißes, vollkommen stickstoffreiches Pulver, das sich opaleszierend in W. löst. Durch Hydrolyse oder durch Diastase wird daraus Traubenzucker erhalten. Die Cephalopoden u. Aplysien besitzen somit reichlich Glykogen, das sich vom Glykogen der Wirbeltiere in keiner Weise unterscheidet. (Ztschr. f. physiol. Ch. 82. 417—24. 24/12. [8/11.] 1912. Neapel. Chem.-physiol. Lab. d. zoolog. Station.)

FÖRSTER.

G. Buglia und A. Costantino, *Beiträge zur Muskelchemie*. IV. Mitteilung. *Der Extraktivstickstoff und der freie, durch Formol titrierbare Aminostickstoff in der Muskulatur verschiedener Tierarten*. Es wurden systematische Unterss. über den Gesamtextraktivstickstoff und über den freien Aminostickstoff der Muskulatur von Tieren der verschiedenartigsten Gattungen angestellt. Mit der in der 3. Mitteilung (S. 180) beschriebenen Methodik gelang die Darst. wss., von Proteinsubstanzen nahezu freier Substanzen. Durch Kontrollverss. ergab sich, daß der freie, durch Formol titrierbare Aminostickstoff durch 24-stdg. Hydrolyse mit 25% ig. Salzsäure am Rückflußkühler nur in geringem Maße vermehrt wurde. Die allgemeinen Resultate sind folgende: Die Werte für den Gesamtstickstoff, bezogen auf 100 g bei 100—110° getrockneter Muskelsubstanz oder auf 100 g frischen Muskel, zeigen keine großen Unterschiede. Der Extraktivstickstoff ist in der Muskulatur der Invertebraten außerordentlich hoch, in derjenigen der Vertebraten ist er relativ niedrig. Da der Proteinstickstoff sich durch Subtraktion des Extraktiv-N vom Gesamt-N ergibt, ist hier das umgekehrte Verhältnis für die beiden Tierklassen zu konstatieren. Der Ammoniakstickstoff der Extraktionsfl. nach der Hydrolyse wurde gleichmäßig niedrig gefunden. Eine Ausnahme hiervon bilden die Muskelextrakte von *Torpedo ocellata* und *Scyllium catulus*. Sie erklärt sich durch das reichliche

V. von Harnstoff in den Organen dieser Tiere, das von STÄDLER und FRERICHS (Journ. f. prakt. Ch. 73. 18) und von SCHRÖDER (Ztschr. f. physiol. Ch. 14. 576) nachgewiesen wurde.

Stickstoffwerte in Prozenten der bei 110° getrockneten Muskelsubstanz		Gesamt-N	Extraktiv-N	Freier durch Formol titrierbarer Amino-N			Protein-N	
				Gesamt	Monamino	Diamino		
Wirbeltiere	Säugetiere	Bos taurus . . .	15,31	1,61	0,26	0,08	0,18	13,70
	Vögel	Gallus bankivus .	13,79	—	0,52	—	—	—
		Passer domesticus	14,01	1,95	0,52	0,19	0,33	12,06
	Amphibien	Rana temporaria u. esculenta . .	13,87	—	0,34	0,20	0,14	—
		mit knöchernem Skelett	Gobio fluviatilis .	14,11	1,83	0,35	0,13	0,21
	Labrus turdus . .		14,85	2,19	0,28	—	—	12,66
	Crenilabrus pavo		14,83	2,93	0,33	—	—	11,90
	Congo niger . . .		15,23	—	0,46	0,37	0,09	—
	mit knorpeligem Skelett	Torpedo ocellata.	16,40	6,33	0,82	0,35	0,47	10,07
				6,65				9,75
Scyllium catulus .		17,57	8,07	0,19	0,11	0,08	9,50	
Wirbel- lose	Krebse		7,61				9,96	
		Maja squinado .	14,40	—	2,35	1,25	1,10	—
	Mollusken	Octopus vulgaris.	13,89	4,62	0,94	0,25	0,69	9,27
				4,08				9,81
	Würmer	Eledone moschata	14,27	—	0,90	—	—	—
	Sipunculus nudus	13,01	6,14	2,75	1,48	1,27	6,87	

In der Muskulatur der Tiere der verschiedensten Spezies findet sich stets eine beträchtliche Menge freien durch Formol titrierbaren Aminostickstoffs. Sie ist bei den Invertebraten bedeutend höher als bei den Vertebraten. Ihr Wert beträgt im allgemeinen ca. $\frac{1}{5}$ — $\frac{1}{10}$ des Extraktiv-N. In der Muskulatur aller untersuchten Tiere läßt sich eine gewisse Menge freier durch Formol titrierbarer Mono- und Diaminostickstoff nachweisen; der letztere herrscht im allgemeinen vor. Der Wert des freien, durch Formol titrierbaren Monoamino-N wird bei einzelnen Tieren nahezu vollständig durch den Stickstoff einer einzigen Monoamino-säure geliefert. Bei Octopus vulgaris wurde als einziger Vertreter dieser Säuregruppen das *Taurin* festgestellt, das sich mit Formol exakt titrieren läßt. Wenn auch im allgemeinen beträchtliche Unterschiede in der chem. Zus. des Muskelgewebes der höheren Tiere und desjenigen der niederen nachgewiesen sind, so ist damit ein konstanter Charakterunterschied zwischen diesen beiden Tierklassen nicht gegeben. Es ist zu vermuten, daß die chemischen Differenzen in der Zus. des Muskels von parallel laufenden Differenzen des Stoffwechsels der Gewebe und des allgemeinen Stoffwechsels begleitet sind. In der vorstehenden Tabelle sind die untersuchten Tiere und die bei ihnen gefundenen Stickstoffwerte in Prozenten der bei 110° getrockneten Muskelsubstanz angegeben. (Ztschr. f. physiol. Ch. 82. 439—62. 24/11. [23/11.] 1912. Neapel. Chem. phys. Abt. d. zoolog. Station.)

FÖRSTER.

Albert Holmes Rowe, *Über das kreatinspaltende Enzym der Glandulae parathyreoideae und der Nebennieren.* Es wurde die Einw. von Schilddrüsenextrakt u. von Nebennierenextrakt vom Schaf auf eine wss. 0,5%ig. Kreatinlg. bei Ggw. von Toluol und bei 37° in der Weise untersucht, daß man nach 16—72-stdg. Einw. ermittelte, wieviel Kreatin u. Kreatinin noch unzersetzt im Reaktionsprod. enthalten

war. Es wurde erwartet, daß sich in den Extrakten ein kreatinspaltendes Enzym würde nachweisen lassen, und daß dies verhältnismäßig rasch eine Zers. des Kreatins in einfachere N-haltige Körper herbeiführen würde. In der Tat zersetzte sich das Kreatin unter der Einw. des Schilddrüsen- und Nebennierenextrakts; die Rk. verlief aber sehr träge, und die Verss. lassen keinen Schluß zu betreffend die Frage, ob die Rk. beim tierischen Stoffwechsel eine wichtige Rolle spielt. — Unterwarf man die Kreatinlsg. der Einw. eines Gemisches von Schilddrüsen- u. Nebennierenextrakt, so erfolgte die Zers. des Kreatins nicht rascher, als bei alleiniger Verwendung von Schilddrüsenextrakt oder von Nebennierenextrakt. (Amer Journ. Physiol. 31. 169—73. 1/12. 1912. University of California.) HENLE.

U. Suzuki, *Über die Extraktivstoffe des Fischfleisches und der Muscheln*. In Fortsetzung einer früheren Arbeit (Vf., Ztschr. f. physiol. Ch. 62. 1—35; C. 1909. II. 637 und 1358) wurden die N-haltigen Stoffe aus dem frischen Fleisch von Sardinen, Maguro, Tai, Krabben, Hamaguri und Austern untersucht. Als Hauptergebnis wurde aus Krabben- u. Taifileisch eine Base *Kanirin*, $C_6H_{14}O_2N_2$, isoliert, die mit Lysin nicht identisch ist. Ferner wurde die Verbreitung von Betain, Tryptophan, Imidazoläthylamin, Histidin, Carnosin, Alanin, Tyrosin, Leucin, Prolin usw. nachgewiesen. Die Methoden zur Isolierung waren ziemlich dieselben wie in der früheren Mitteilung.

Gemeinsam mit M. Mihata. *Sardinen* wurden mit W. von 50—60° extrahiert. Der Phosphorwolframsäurend. enthielt *Histidin* (im $HgCl_2$ -Nd.), das als *salzsaurer Methylester* bestimmt wurde. Das Filtrat vom Hg-Nd. enthielt *Kreatinin* und *Carnosin*, die als Pikrate isoliert wurden. Das Filtrat vom Phosphorwolframsäurend. enthielt *l-Tyrosin* und *Leucin*.

Gemeinsam mit S. Ōtsuki. *Maguro* (*Thynnus thunnus*). Der wss. Extrakt enthält *Imidazoläthylamin* (wahrscheinlich aus Histidin durch CO_2 -Abspaltung entstanden), *Kreatin*, *Kreatinin* und *Histidin*.

Gemeinsam mit B. Inuye und K. C. Bharatkar. *Krabben*. Der wss. Extrakt des Fleisches aus der „großen Krabbe von Echizen“ enthält *Tyrosin*, *Alanin*, *Leucin*, *Arginin*, eine neue Base *Kanirin*, $C_6H_{14}O_2N_2$, die im Gegensatz zum Lysin keinen Methylester bildet, wenig *Kreatin* und *Histidin*, sowie *Tryptophan*. Die schwach essigsäure Lsg. des Tryptophans gab mit Br-W. rotviolette Färbung, der Farbstoff ließ sich mit Amylalkohol ausschütteln (charakteristisch). *Kanirin*, *Pikrat*, $C_6H_{14}O_2N_2 \cdot 2C_6H_5O_7N_3$, hellgelbe Prismen, bezw. Tafeln aus A., F. 188°, zwl. in W. Salzsäures Salz, hygroskopische Prismen, F. 204—207°, ist optisch-inaktiv. Platinchloriddoppelsalz, $C_6H_{14}O_2N_2 \cdot H_2PtCl_6$, rotbraune Prismen, Zersetzungspunkt 227°; zll. in W., weniger l. in A.

Gemeinsam mit Y. Ōkuda. *Tai* (*Pagrus major*). Der wss. Extrakt enthält Kreatin, Kreatinin, wenig *Histidin* (nicht isoliert, sondern nur durch die PAULYsche Rk. nachgewiesen), *Kalium* (isoliert u. bestimmt als Pikrat), *Kanirin*, *Alanin* u. *Tyrosin*. — *Kanirin*. Identisch mit dem Kanirin aus Krabbenextrakt. *Platinchloriddoppelsalz*, $C_6H_{14}O_2N_2 \cdot H_2PtCl_6 + H_2O$, rötlichgelbe Prismen; F. 229°.

Gemeinsam mit S. Odake. *Hamaguri* (*Cytheria meretrix* L.). Der wss. Extrakt enthält hauptsächlich Arginin (nicht identisch mit dem aus Eiweißstoffen durch Spaltung mit SS. erhaltenen Arginin) u. *Betain*, sowie in geringer Menge *Histidin*, *Trimethylamin* u. *Ammoniak* (letztere beiden Basen wahrscheinlich durch Zers. des Betains entstanden). — *Arginin* (vielleicht ein Isomeres des Eiweißarginins), *Dipikrat*, $C_6H_{14}O_2N_2 \cdot 2C_6H_5O_7N_3$, gelbe Nadeln aus h. W. (scheidet sich zuerst ölig ab), ll. in w. W. und A., unl. in Ä. und PAe. Zersetzungspunkt 180—185° unter Schäumen, sintert bei ca. 160°. *Methylesterchlorhydrat*. Scharf zugespitzte Nadeln

aus Methylalkohol + A. und Ä; F. 184° unter lebhaftem Schäumen (Derivat des Eiweißarginins, F. 194°); ll. in W. u. Methylalkohol, weniger l. in A., fast unl. in Ä. und PAe. — *Betain*. Nitrat, $(C_5H_{11}O_2N)_2 \cdot HNO_3$, Prismen aus h., absol. A. + Ä.; ist etwas hygroskopisch. Sintert bei 215° und zers. sich bei 220—221° unter Gasentw. Nitrat, $C_5H_{11}O_2N \cdot HNO_3$. B. durch überschüssige HNO_3 . Farblose, schwach hygroskopische Tafeln aus h. A. + Ä. F. 120°. *Pikrat*, $C_5H_{11}O_2N \cdot C_6H_5O_2N_3$. B. aus beiden Nitraten entsteht dasselbe Pikrat. Hellgelbe Prismen aus h. W., F. 180—181°.

Gemeinsam mit K. Yoshimura und Y. Tanaka. *Austern*. Der wss. Extrakt des Austernfleisches enthält *Taurin*, $C_2H_7O_3NS$, und *Betain*, sowie *Ammoniak* und geringe Mengen *Trimethylamin*. (Journ. Agric. Tokyo 5. 1—24. 24/10. 1912.)

CZENSNY.

U. Suzuki, C. Yoneyama und S. Ōdake, *Über die chemische Zusammensetzung des „Salzbreies“ von Bonito („Shiokara“)*. Die N-haltigen Bestandteile eines käuflichen Präparates (aus Odawara) wurden untersucht. Dasselbe war graurötlich-braun gefärbt und reagierte stark sauer. In 100 Tln. frischem Brei waren 65,13 W. und 34,87 Trockensubstanz.

	In 100 Tln. Trockensubst.	In 100 g frischem Brei	Gesamt-N = 100
Organische Stoffe	30,06	Gesamt-N	1,735
Asche	69,94	Eiweiß-N	0,472
Chlor	29,80	Basen-N	0,447
(als NaCl berechnet)	49,18	Ammoniak-N	0,131
		N in anderer Form	0,685
			39,5

Zur Isolierung der N-haltigen Stoffe wurden 4 kg Brei ausgepreßt und der Rückstand dreimal mit W. von 40—50° ausgezogen. Die schwach sauer reagierenden Auszüge wurden mit 20%ig. Taninnlg. gefällt (Tanninnd. B). Das Filtrat wurde mit verd. NaOH schwach alkalisch gemacht (Tannin-NaOH-Nd. C). Im Filtrat entfernt man das Tannin durch $Ba(OH)_2$ fällt das Barium mit H_2SO_4 und dampft ein. Dabei scheiden sich ab *Tyrosin*, *Leucin* und anorganische Salze. Die Mutterlaugen von *Leucin* und *Tyrosin* werden mit Phosphorwolframsäure gefällt. Der Nd. enthält *Lysin*, das als *Pikrat* (zers. sich gegen 247°) u. Platinchlorid-doppelsalz (hygroskopische goldgelbe Prismen, F. 205°) bestimmt wurde. Das Filtrat ergab *Alanin*, *Leucin*, geringe Mengen *Prolin* (isoliert als *Prolinkupfer*) und (nicht isolierte) *Glutaminsäure*. Der Tanninnd. B enthält *Tryptophan* (Tryptophanreaktion s. vorsteh. Ref.) und eine kleine Menge *Leucin*. Nd. C lieferte *Histidin* — isoliert als *Pikrat* vom ungewöhnlich hohem F. wird gegen 200° braun und zers. sich bei ca. 210° unter Schäumen ist also wahrscheinlich ein Isomeres des bekannten *Histidins* — *Arginindipikrat* (?) — rotbraune, blättrige Krystalle, F. 225° — und *Lysinpikrat*, Zersetzungspunkt 245°.

Aus 4 kg Salzbrei vom Bonito wurden isoliert:

1. Lysinpikrat	18,14 g	6. Leucin und Alanin	4,00 g
2. Histidinpikrat	0,50 g	7. Prolinkupfer	1,03 g
3. Tyrosin	3,00 g	8. Tryptophan	vorhanden
4. Leucin	4,06 g	9. Arginindipikrat (?)	1,50 g
5. Alanin	10,80 g	10. Glutaminsäure	vorhanden

(Journ. Coll. Agric. Tokyo 5. 33—41. 24/10. 1912.)

CZENSNY.

Ugo Lombroso, *Über die Reversibilität der Enzymwirkungen. 1. Mitteilung. Spaltung und Synthese der Fette durch eine Lipase*. Die titrimetrischen Messungen

der mit Pankreassekret u. mit Darmsaft ausgeführten Fettspaltungen bzw. Fettsynthesen ergaben folgende Resultate. Während die Fetthydrolyse bei 37° sofort einsetzt und sich bis zu 80% vollziehen kann, erreicht die Synthese unter dem Einfluß von *Pankreassekret* nie hohe Werte und zeigt erst nach 30—40 Stdn. eine merkliche Größe. Die Anwesenheit von Galle hat weder einen fördernden noch einen hemmenden Einfluß auf das Fettbildungsvermögen des Pankreassekrets, hingegen wird die lipolytische Kraft mehr oder weniger verstärkt. Mehrstündiges Erwärmen auf 40° zerstört die lipolytischen Eigenschaften, die syntetische Aktivität wird hiervon nicht affiziert. Ggw. von Glycerin vermag den schädigenden Einfluß der Bruttemperatur zu mildern, nicht so die Ggw. von Ölsäure. Das Synthetisierungsvermögen eines Pankreassekretes wird nicht gesteigert, wenn Glycerin u. Ölsäure während längerer Zeit getrennt in Berührung mit dem Pankreassaft gewesen sind. Ein Pankreassaft der bereits synthetische Eigenschaften besitzt, hat nur noch geringe lipolytische Fähigkeiten. Zusatz von Fett verlangsamt die synthetische Tätigkeit, sistiert sie aber nicht. Das *Sekret des Dünndarms* zeigt auch bei wohl entwickelten lipolytischen Eigenschaften keine nennenswerte synthetische Aktivität. (Arch. d. Farmacol. sperim. 14. 429—59. 15/11. 1912. Rom. Physiol. Lab. d. Univ.)

GUGGENHEIM.

M. Kaschiwabara, *Über den Einfluß des Jods auf die Autolyse*. Während bei Zusatz von 0,44% Natriumcarbonat bei Autolyseverss. eine erhebliche Störung der Autolyse eintritt, wird bei Zusatz von 1/2% Natronhydrat das Resultat der Autolyseverss. nicht geändert. In Wahrheit handelt es sich auch im 2. Fall um eine Aufhebung der Autolyse, da das Resultat durch einfache Alkalihydrolyse bedingt ist. Die entsprechende Angabe von KEPINOW (Biochem. Ztschr. 37. 238; C. 1912. I. 590) ist demnach unrichtig. Die Alkalihydrolyse wird durch die Ggw. von Jod nur ganz unwesentlich gesteigert. Ebenso befördert der Zusatz von Jod zu alkalifreien Mischungen die Autolyse nur in sehr geringem Grade. Die Jodierung des Eiweißes wird durch Zusatz von NaOH befördert, das Jod verbindet sich aber auch bei neutraler Rk. mit Eiweiß. Die Autolyse der Leber von Kaninchen, die eine intravenöse Einspritzung von LUGOLScher Lag. erhalten haben, ist in geringem Maße gesteigert. Setzt man den nicht koagulierbaren Stickstoff = 100, so ist er für die Jodtiere = 123. Eine geringe Vermehrung an nicht koagulierbarem Stickstoff wurde in der frisch (ohne Autolyse) untersuchten Leber eines Jodtieres gegenüber dem Normaltier festgestellt. Das Verhältnis ist 100:118. (Ztschr. f. physiol. Ch. 82. 425—38. 24/12. [23/11.] 1912. Berlin. Chem. Abt. des Physiol. Inst. der Univ.)

FÖRSTER.

W. E. Ringer und H. van Trigt, *Einfluß der Reaktion auf die Ptyalinwirkung*. Es wurde untersucht, ob die *Ptyalinaktivität des Speichels*, für die sich im allgemeinen ein Diät einfluß nachweisen läßt, durch die Konzentration der die Rk. beeinflussenden Ionen verändert zu werden vermag. Zur Darst. der gewünschten H-Ionenkonz. wurden verschiedene Puffergemische verwandt, und zwar Phosphat-, Acetat- und Citratmischungen. Alle Verss. wurden bei 37° im Thermostaten ausgeführt. Als Filtrat diente *Stärke*, als Enzym filtrierter Speichel. Die diastatische *Wirkung des Ptyalins* ist stark von der *Wasserstoffionenkonzentration* abhängig. Phosphat- u. Acetatmischungen hemmen die Rk. gleichmäßig. In diesen Mischungen ist die optimale Rk. durch $p_H = 6,00$ für eine Digestionszeit von 20 Min. bei 37° gegeben. Bei einer Rk., gegeben durch $p_H = 4,5$ u. 7,5, ist die diastatische Wrkg. nahezu unterdrückt; innerhalb dieser Konzentrationen findet eine Schädigung des Enzyms nicht statt.

Citratlsgg. hemmen weit stärker. Das Optimum in diesen Lsgg. ist bedeutend

nach der neutralen Seite verschoben, was aus der stärkeren Hemmung in den stärker sauren Lsgg. erklärlich ist. Da bei verdünnteren Citratmischungen die optimale Rk. sich derjenigen der Phosphat- u. Acetatverss. nähert, muß die Verschiebung des Optimums nach der neutralen Seite einem spezifischen Einfluß des Citrats zugeschrieben werden. — Bei fünfmal längerer Digestionszeit (100 Min.) hat sich die Lage der optimalen Rk. in Phosphatmischungen nicht wesentlich verschoben. (Ztschr. f. physiol. Ch. 82. 484—501. 24/12. [25/11.] 1912. Utrecht. Lab. f. physiol. Chemie der Univ.)
FÖRSTER.

E. Grafe, *Weitere Mitteilungen über Stickstoffretentionen bei Fütterung von Ammoniaksalzen (nach Versuchen am Schwein)*. Da Hunde schwer zu bewegen sind, lange Zeit abundante Mengen von Kohlenhydraten und Ammoniak quantitativ zu fressen, wurden Schweine zu den Versuchen verwandt. Die Verfütterung von Ammoniaksalzen zu einer Kost, die einen den Bedarf der Tiere calorisch weit überwiegenden Gehalt an Kohlenhydraten besitzt, führt ebenso wie beim Hunde auch beim Schweine zu sehr erheblichen *dauernden Stickstoffretentionen*. Die N-Bilanzen sind um so günstiger, je reichlicher die Menge verfütterten Stickstoffs und die Überernährung mit Kohlenhydraten ist. Es läßt sich jedoch mit Fütterung von Ammoniaksalzen als einziger Stickstoffquelle niemals eine dauernde Mehrung des Stickstoffbestandes im Organismus erzielen. Günstigstenfalls wird Gleichgewicht erreicht. Es ist wahrscheinlich, daß der Organismus mit Ammoniak und Kohlenhydraten das Abnutzungseiweiß zum Teil oder fast ganz ersparen kann. Die Gewichtsbilanz war in fast allen Perioden, abgesehen vom Hunger positiv. Nach Portfall des Eiweißes in der Nahrung ist die B. von Reservestoffen beim Schwein infolge ihrer großen Mastfähigkeit nicht in der Weise gestört wie beim Hunde. Für stärkere Bildung von Reservestoffen ist dagegen positive Stickstoffbilanz unerläßlich. — Bei Zusatz von Leim zu einer kohlenhydratreicher Kost wurde bei einem 23-tägigen Vers. mit einem Schwein in gleicher Weise Stickstoffgleichgewicht erreicht. (Ztschr. f. physiol. Ch. 82. 347—76. 30/11. [24/9.] 1912. Heidelberg. Med. Klinik.)
FÖRSTER.

T. B. Aldrich, *An jungen weißen Ratten angestellte Fütterungsversuche mit dem Lobus anterior und Lobus posterior der Hypophyse*. (Vgl. Amer. Journ. Physiol. 30. 352; C. 1912. II. 941.) Junge weiße Ratten erhielten neben Brot, Milch und Mais täglich 0,05 g entfetteter, pulverisierter Hypophysensubstanz aus dem Vorder- oder Hinterlappen der Hypophyse vom Ochsen; Kontrolltiere erhielten pulverisierte Ovarial- oder Hodensubstanz. Wie die fortgesetzt ausgeführten regelmäßigen Wägungen der Tiere zeigen, wirkt die Verfütterung von Hypophysensubstanz, gleichgültig, ob sie dem Vorder- oder Hinterlappen entnommen wird, weder fördernd, noch hemmend auf das Wachstum ein. (Amer. Journ. Physiol. 31. 94—101. 1/11. 1912.)
HENLE.

N. C. Sharpe, *Die Harnsekretion bei Vögeln*. Durch Ureterenkatheterismus wurde der Harn einer größeren Anzahl von Hühnern gewonnen; derselbe wurde auf seinen Gehalt an Gesamt-N, Harnsäure, NH_3 , Cl und P untersucht, und es wurde die Einw. der Injektion von Coffeino-Natrium benzoicum, Kaffein, Na-Sulfat, K-Nitrat, Glucose, Piperazin und Harnsäure auf die Harnproduktion studiert. Die in 24 Stdn. produzierte Harnmenge betrug 500—1000 ccm; die durchschnittlich innerhalb von 24 Stunden im Harn ausgeschiedene Menge an Gesamt-N 1,6 g, an Harnsäure 0,9 g, an NH_3 0,9 g, an Chloriden 2,7 g, an Phosphaten 0,8 g. — Die Diuretica steigerten durchweg die Harnsekretion, und zwar in ähnlicher Weise, wie dies bei anderen Tieren geschieht. — Da Hühner unter normalen Bedingungen

so gut wie gar keinen Harn von sich geben, so folgt, daß das in ihm enthaltene W. fast vollständig vom Mastdarm wieder resorbiert wird. (Amer. Journ. Physiol. 31. 75—84. 1/11. 1912. University of Toronto.) HENLE.

Paolo Mariconda, *Über das funktionelle Verhalten eines Darmsegmentes nach einer langen Periode funktioneller Untätigkeit*. Die Verss. betreffen die verschiedenen Funktionstätigkeiten einer VELLASchen Darmfistel, die fast während eines Jahres in funktioneller Ruhe gewesen war. Die Sekretionsfähigkeit des Darmsegmentes war stark vermindert; die entnommene Fl. war stets geringer als die eingeführte. Der Gehalt an Enzym scheint gleichfalls vermindert zu sein, da eine wirkliche Abnahme der Aktivität der Fl. eintrat. Die Verminderung erstreckt sich vor allem auf Amylase, weniger auf Invertase und Ereptase. Die Resultate sprechen gegen die Auffassung, daß die Darmfunktion von den chemischen Reizen abhängig ist, die auf der Blutbahn dorthin gelangen. Die Absorptionsfähigkeit des Darmsegmentes war nicht nennenswert vermindert, der eingeführte Rohrzucker passierte jedoch unverändert die Darmwand. Die Absorptionsfähigkeit in ihrer Spezifität als Schutz gegen nicht assimilierbare, bezw. schädliche Stoffe hatte demnach ebenso stark gelitten, als die Sekretionsfähigkeit. (Ztschr. f. physiol. Ch. 82. 406—12. 30/11. [5/11.] 1912. Amsterdam. Physiol. Inst. d. Univ.) FÖRSTER.

Kuniomi Ishimori, *Über die Aufspeicherung und Abgabe des Glykogens*. Mkr. Unterss. über das Verhalten des Glykogens in den Leberzellen von Kaninchen führten zu dem Ergebnis, daß die Abgabe des Glykogens eine verschiedenartige ist im Hunger einerseits, nach Zuckerstich andererseits. Im Hunger erfolgt die Abgabe des Glykogens von der Peripherie des Leberläppchens nach dem Zentrum zu, wobei ein irgend erheblicher Austritt des Glykogens aus den Leberzellen nicht nachweisbar ist. Nach dem Zuckerstich dagegen erkennt man einen annähernd gleichmäßigen Glykogenverlust in allen Zellen und einen reichlichen Übertritt des Zellglykogens in die Lymphräume und die erweiterte Blutbahn. — In weiteren Verss. wurde der Glykogenansatz bei Kaninchen nach intravenöser Injektion verschiedener Zuckerarten verglichen. Glucose und Fructose führen in gleichem Maße zu einer Vermehrung des Leberglykogens; das Muskelglykogen ist nicht vermehrt. Nach Injektion von Galaktose, Lactose und Saccharose war kein Glykogenansatz in der Leber zu beobachten. (Biochem. Ztschr. 48. 332—46. 5/2. [6/1.] Straßburg. Physiol.-chem. Inst. d. Univ. u. Nagoya, Japan.) RIESSER.

Rodolfo Meneguzzi, *Pharmakologische Untersuchungen über Ammoniumchlorid*. Intravenös injiziertes NH_4Cl zeigte am Kaninchen eine erregende Wrkg. auf die Atmung, die mit einem plötzlichen Stillstand der Respiration endete. Die Pulzzahl wird vermindert, der Blutdruck vermehrt. Eine diuretische Wrkg. ließ sich nicht nachweisen. Am überlebenden Gastrocnemius des Froches wirkte $\frac{1}{100}$ -n. NH_4Cl -Lsg. toxisch, stärker verd. Lsgg. waren ohne Einfluß auf die Lebensfähigkeit des Muskels. (Arch. d. Farmacol. sperim. 14. 411—20. 1/11. 1912. Padua. Pharmakol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Alessandro Baldoni, *Wirkung des Diplosals, chemische und mikroskopische Untersuchungen*. (Vgl. Arch. d. Farmacol. sperim. 8. 174; C. 1909. II. 846) Die an Hunden, Kaninchen und Menschen studierten Ausscheidungsverhältnisse nach oraler Eingabe von Diplosal ließen in dem Präparat eine vom Magendarmkanal aus leicht resorbierbare Substanz erkennen. Die Ausscheidung erfolgt zum weitaus größten Teil durch die Nieren. In den Faeces findet sich nur eine kleine Menge unveränderten Diplosals, freie Salicylsäure und ein flüchtiges in W. l. Prod. Nach

24 Stdn. bleibt nur noch eine kleine Menge in Zirkulation, nach dem 3. Tag finden sich höchstens noch Spuren. — Die histologische Beobachtung der Organe der Versuchstiere ließen bei therapeutischen Dosen nur im Blut u. in der Milz leichte u. vorübergehende Veränderungen feststellen, die übrigen Organe zeigten keinerlei Alterationen. Bei größeren Dosen werden jedoch auch diese affiziert. (Arch. d. Pharmacol. experim. 14. 377—405. 1/11. 1912. Rom. Univ. Inst. f. exper. Pharmacol.)

GUGGENHEIM.

H. L. Duke, *Einige Versuche mit Arsenphenylglycin und Trypanosoma gambiense in Glossina palpalis*. Dadurch, daß man mit Trypanosoma gambiense infizierte Glossinae palpalis einen Affen stechen ließ, dessen Blut 24—48 Stdn. zuvor durch subcutane Injektion von Arsenphenylglycin As-haltig gemacht worden war, ließen sich die Darmflagellaten in dem Insekt zerstören; dagegen blieben die Flagellaten in den Speicheldrüsen, welche die infizierenden Formen darstellen, unangegriffen. Bei Insekten, welche arsenhaltiges Blut aufgenommen hatten, u. die 24—48 Stdn. später mit Trypanosoma gambiense infiziertes Blut erhielten, zeigte die As-Aufnahme eine hemmende Wrkg. auf die Entw. der Trypanosomen. Bei Fliegen, welche, unmittelbar nachdem sie sich mit Trypanosoma gambiense infiziert hatten, arsenhaltiges Blut aufnahmen, verhinderte das As gewöhnlich die Weiterentwicklung der Trypanosomen. Erfolgte die Weiterentw. doch, so erwies sich der erzeugte Stamm als nicht arsenfest. Arsenphenylglycin wirkte beim Affen prophylaktisch gegen die Infektion mit Trypanosoma gambiense durch positive Glossinae palpalis; diese Wrkg. schwankt mit der angewandten Dosis, und ist wesentlich stärker, als bei Einführung der Trypanosomen durch direkte Inokulierung von infiziertem Blut. (Proc. Royal Soc. London, Serie B. 86. 19—31. 17/12. [14/11.*] 1912.) HENLE.

Camille Guillo, *Über die physiologische Wirkung der gerösteten Cichorienwurzel*. Vf. bestätigt unter Bezugnahme auf seine früheren Mitteilungen (Bull. d. Sciences Pharmacol. 19. 31; C. 1912. II. 41) die Beobachtungen von J. PAECHTNER (Ztschr. f. Unters. Nährgs.- u. Genußmittel 23. 241; C. 1912. I. 1580). (Bull. d. Sciences Pharmacol. 20. 38—40. Januar.) DÜSTERBEEN.

W. Straub, *Das elektromotorische Verhalten der Gifte der Muscarin- und Atropingruppe am Froschherzventrikel. Vorläufige Mitteilung*. Die Deformationen des normalen Elektrokardiogrammes bei Wrkg. des Atropins u. des Muscarins auf das Froschherz sprechen zugunsten der Auffassung des Vfs., daß diese Gifte auf die Herzmuskulatur wirken. (Zentralblatt f. Physiol. 26. 990—93. 11/1. 1913. [12/12. 1912.] Freiburg i/Br. Pharmacol. Inst. d. Univ.) RONA.

G. Quagliariello, *Beiträge zur Muskelysphysiologie. Wirkung des Veratrins auf die quergestreiften Muskeln von Warmblütern*. Das Veratrin verursacht in den quergestreiften Muskeln von Warmblütern eine unmittelbare, zeitweilige Verkürzung u. eine sekundäre, andauernde Verkürzung. Über die eingehendere Analyse dieser Erscheinung vgl. Original. (Ztschr. f. Biologie 59. 441—68. 18/1. 1913. [2/10. 1912.] Neapel. Inst. f. experim. Physiologie d. Univ.) RONA.

Antonio Riva, *Beitrag zum Studium der Bleiverbindungen im Organismus*. Vf. verfolgte das Verh. von Bleiacetat in der Leber von Hunden. Die Pb-Verb. wurde entweder chronisch per os zugeführt oder in überlebenden Lebern transfundiert oder einem Leberbrei beigemischt. Die Pb-vergiftete Leber wurde zerkleinert und mit physiologischer NaCl Lsg. ausgewaschen. Das Filtrat, in dem Albumine, Globuline und Nucleoproteide gel. waren, wurde zur Trockne gebracht, u. mit 6% (NH₄)Cl oder 1%ig. NaCl die Albumine u. Nucleoproteide herausgelöst,

das Globulin blieb im Rückstand. Nur im Globulin ließ sich Pb nachweisen. Dieses scheint in fester Bindung mit dem Pb zu sein. Nach mehrmaligem Umfüllen und Dialysieren war die Pb-Rk. immer noch stark positiv. In gleicher Weise zeigte ein aus Pferdeserum gewonnenes Globulin eine große Affinität zu Pb. (Arch. d. Farmacol. sperim. 14. 406—10. 1/11. 1912. Mailand. Klinik der Berufskrankheiten d. Kgl. klin. Inst.)
GUGGENHEIM.

G. W. Ellis und J. A. Gardner, *Der Ursprung und das Schicksal des Cholesterins im tierischen Organismus*. Teil X. *Die Ausscheidung des Cholesterins durch den Menschen unter verschiedenen diätetischen Bedingungen*. (IX.: Proc. Royal Soc. London, Serie B. 85. 385; C. 1912. II. 1377.) Es wurde der Cholesteringehalt der Nahrung und der Faeces eines 39jährigen Mannes bei Darreichung verschiedener Diätformen bestimmt. Die Verss. sprechen dafür, daß auch beim Menschen die Ausscheidung des Cholesterins in den Faeces parallel geht mit der Cholesterinaufnahme in der Nahrung, vorausgesetzt, daß das Körpergewicht konstant bleibt. Bei rasch fortschreitendem Gewichtsverlust, wie im Krankheitszustande, scheint die Cholesterinausscheidung die Aufnahme zu übertreffen. (Proc. Royal Soc. London, Serie B. 86. 13—18. 17/12. [14/11.*] 1912. South Kensington, London. Physiol. Univ.-Lab.)
HENLE.

H. Leo, *Über das Wesen der Organverfettungen nach Phosphorvergiftung*. Unter Hinweis auf ältere Verss. von LEBEDEV (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 31. 11), sowie eigene frühere Unterr. (Ztschr. f. physiol. Ch. 9. 469) begründet Vf. die Problemstellung, ob die Zunahme des Fettgehaltes der Leber bei P-Vergiftung auf Fettwanderung oder Fettneubildung beruht, als Einleitung zu den nachstehend referierten, von ihm selbst und seinen Mitarbeitern verfaßten Arbeiten. (Biochem. Ztschr. 48. 297—301. 5/2. 1913. [24/12. 1912]. Bonn. Pharmakol. Inst. d. Univ.)
RIESSER.

H. Leo und W. Truschennikow, *Untersuchungen über Fettbildung unter dem Einfluß des Phosphors* (s. vorst. Ref.). Bei 6-stdg. aseptischer Autolyse der Leber frisch getöteter Kaninchen ergab der Zusatz von Phosphorwasser und Phosphor in Substanz in 8 von 11 Fällen eine Zunahme der durch Ä. extrahierbaren Substanzen. Die unvollkommene Methodik erlaubt keine Schlüsse auf eine etwaige Neubildung fettartiger Substanzen. (Biochem. Ztschr. 48. 302—12. 5/2. Bonn. Pharmakol. Inst. d. Univ. u. Odessa.)
RIESSER.

H. Leo und C. Bachem, *Weitere Untersuchungen über Fettbildung in der überlebenden Leber* (s. vorst. Ref.). In diesen Verss. wird der Fettgehalt (als Ätherextrakt bestimmt) von Schildkröten- u. Kaninchenlebern gemessen, die mit Ringerlsg. unter Zusatz verschiedener Substanzen durchspült wurden. Die Verss. mit Nährstoffen (Dextrose, Glycerin, Nutrose) gaben etwa zur Hälfte positive, zur Hälfte negative Resultate; bemerkenswert erscheint, daß die mit Kaninchenlebern angesetzten 3 Verss. alle positiv ausfielen. Bei Zusatz von A., K_2O_3 , Chlf., Diphtherietoxin waren die Resultate negativ oder zweifelhaft, bei Durchleitung von Phosphorwasser endlich meist ebenfalls negativ. Endgültige Schlüsse lassen sich auch aus diesen Verss. nicht ziehen. (Biochem. Ztschr. 48. 313—27. 5/2. 1913 [24/12. 1912]. Bonn. Pharmakol. Inst. d. Univ.)
RIESSER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Julius Pallesen, *Versuche mit Chlor-Kresoltabletten „Grotan“*. Dieses Präparat wird von der Firma SCHÜLKE und MAYB (Hamburg) in den Handel gebracht; es

wird die fast gänzliche Geruchlosigkeit, geringere Giftigkeit und das Fehlen jeder Ätzwirkg. hervorgehoben. Das Präparat kommt in Tabletten von 1 g Gewicht in den Handel, die zu 10 in Aluminiumröhrchen verpackt sind u. sich in lauwarmem W. zu einer Fl. von leicht gelber Farbe l. Bereits SCHOTTELIUS (Münch. med. Wchschr. 59. Nr. 49) hatte angegeben, daß die stärkste wirksame Verdünnung 0,3% Grotan beträgt. Vf. arbeitete mit 0,25—0,1%ig. Lsgg. Colikeime im Stuhl gingen bei einer Verdünnung des Grotans von 0,1% nach 4 Stdn., bei 0,2% nach 30 Min. u. bei 0,4% nach 1 Min. zugrunde. Diphtheribacillen wurden von 0,4%ig. Lsg. nach 2 Min., von 0,2%ig. nach 10 Min. getötet. Milzbrandsporen wurden durch die Einw. von Grotan in ihrer Zahl stark vermindert u. von 0,4%ig. Lsg. nach 4 Stdn. vernichtet. Das Grotan hat nicht die starke Wirkg. des $HgCl_2$, immerhin aber für praktische Zwecke eine genügende desinfizierende Wirksamkeit. (Hygien. Rdsch. 33. 113—15. 1/2. Hamburg. Pathol. Inst. d. Allgem. Krankenh. St. Georg.)

PROSKAUER.

Joh. Slaus-Kantschieder, *Über Chrysanthemum (Pyrethrum) cinerariaefolium (die Insektenblüte)*. Angaben über Wirkg., Zus., Anbau, Kultur- u. Produktionsverhältnisse, Verarbeitung, Verfälschungen u. Unters. der genannten, zu dalmatinischem Insektenpulver verarbeiteten Komposite. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 16. 1—8. Januar. Spalato. Landwirtsch. Lehr- und Versuchsanstalt.)

KEMPE.

A. Burr, F. M. Berberich und A. Berg, *Untersuchungen über Colostralmilch, mit spezieller Berücksichtigung des Spontanserums und des Fettes*. Das Ergebnis der Unters. gestattet folgende Schlüsse: Das gegenüber reifer Milch gelbere Aussehen von Colostralmilch wird wahrscheinlich durch einen den Fettkügelchen anhaftenden gelben Farbstoff bedingt. In den Colostralmilchen kommen stets die sogenannten Colostrumkörper vor. Die Colostra gerinnen beim Aufkochen; ihre D. ist durchweg höher als bei reifer Milch (bei 17 Proben lag sie bei 1,0330—1,0679); ihre Zus., namentlich der Fettgehalt (bei 20 Proben 1,30—7,65%), ist sehr schwankend. Für Fettbest. im Kolostrum ist das GERBERsche Verf. am geeignetsten, bei entsprechender Verdünnung ist das Verf. von BÖSE-GOTTLIEB gut anwendbar; das refraktometrische Verf. nach WOLLYN versagt meist. Der Gehalt an N-haltigen Stoffen, besonders an in W. l., koagulierbaren Eiweißstoffen, ist ein sehr hoher, auch in der Trockenmasse, der Milchzuckergehalt dagegen ist gering. Der Aschengehalt ist absolut genommen höher als in reifer Milch, nicht aber, wenn er auf Trockenmasse bezogen wird. Durch Lab und Selbstsäuerung tritt nach längerer Zeit Gerinnung ein. Das Spontanserum sieht gelb aus u. ist meist sehr klebrig. D. u. Lichtbrechung sind im allgemeinen sehr hoch (bei 19 Proben: D. 1,0286 bis 1,0727, Brechung im WOLLYN'schen Milchrefraktometer bei 17,5° 10,5—42,0). Die Trockensubstanz der Sera besteht meist aus durch Hitze koagulierbarem Eiweiß. Der Gehalt an Trockenmasse ist meist sehr hoch (bei 19 Proben 6,56—22,27% fettfreie Trockenmasse). Regelmäßige Beziehungen zwischen der Lichtbrechung der Sera u. ihrem Gehalte an Trockenmasse sind nicht erkennbar. Die Sera enthalten absolut mehr Asche als die Sera reifer Milchen, nicht aber auf Trockenmasse bezogen. Das Colostrumfett besitzt einen größeren Gehalt an *Lecithin* und *Cholesterin* als das Fett reifer Milch; in einer Sammelprobe des Fettes wurde bestimmt der Gehalt an *Lecithin* zu 0,025%, an *Cholesterin* nach KIRSTEN (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel 5. 833; C. 1902. II. 1157) zu 0,80%; auch in seiner sonstigen Zus. unterscheidet sich das Fett oft wesentlich von Fett reifer Milch. Der Gehalt an flüchtigen Fettsäuren ist vielfach sehr gering u. die VZ. klein (bei 20 Proben: REICHERT-MEISZLSche Zahl 11,5—29,1, POLENSKESche Zahl 1,35—3,83, VZ. 203,1—231,4). Der aus Colostrum gewonnene Rahm läßt sich verbuttern; die

Butter schmeckt und riecht aber schlecht, weshalb das Kolostrum von der Butterbereitung, ebenso wie von der Verarbeitung auf Käse auszuschließen ist. Da das Colostrum in vielen Gegenden zur Herst. von Speisen verwendet wird und diese ohne Schädigung der Gesundheit genossen werden, so kann das Colostrum gesunder Tiere, trotz seiner gelinde abführenden Wrkg., die Gesundheit schädigende Eigenschaften nicht besitzen. Die abführende Wrkg. wird durch das Fett allein nicht verursacht. (Chem.-Ztg. 37. 69—71. 16/1. 97—101. 23/1. 146—48. 4/2. Kiel. Vers.-Stat. u. Lehranst. f. Molkereiwesen) RÜHLE.

R. Eichloff und J. Singer, *Gibt die in Genossenschaftsmolkereien angewendete Art der Berechnung der Butteranteile einwandfreie Werte?* Die angestellten Unterrss. ergaben, daß die Schwankungen im Fettgehalte der Milch, selbst bei Milch ganzer Herden, die häufig von einem Tage zum anderen beobachtet werden, nicht immer auf Fehler bei der Untersuchung oder Probenahme zurückzuführen sind, sondern meistens in der Eigenart der Kühe, von denen die Milch stammt, begründet sind. Die weiteren Ausführungen beziehen sich im wesentlichen auf die Berechnung der Butteranteile. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 42. 69—74. 1/2. Greifswald. Milchwirtsch. Anst.) RÜHLE.

P. Vieht, *Der Wassergehalt der Butter und das Vermischen verschiedener Butterarten.* (Bericht, erstattet dem Sonderausschusse f. Milchwirtschaft d. Deutschen Landwirtschaftsgesellschaft in der Sitzung am 26/10. 1911.) Vf. gelangt zu folgenden Schlüssen: Für die Güte u. Haltbarkeit der Butter ist gründliches Ausarbeiten der Butter erforderlich. Die für den Wassergehalt von Butter festgesetzte Höchstgrenze von 16% darf nicht erniedrigt werden. Butter kann hinsichtlich ihres Wassergehaltes als verfälscht nicht angesehen werden, so lange die Höchstgrenze von 16% nicht überschritten ist, gleichgültig auf welche Weise das W. in der Butter verblieben oder während der Bearbeitung in die Butter hineingelangt ist. Ein Mischen verschiedener Butter ist bei entsprechender Kennzeichnung zulässig. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 42. 87—91. 1/2. Hameln.) RÜHLE.

George F. White und Adrian Thomas, *Untersuchungen über Fischöle. III. Mitteilung. Eigenschaften von Mischungen aus Fisch- und Pflanzenölen.* (II. Mitteilung vgl. Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 267; C. 1912. II. 374.) Mischungen von Fischöl (Hundehai) mit Leinöl, Sojabohnenöl u. Holzöl wurden auf Viscosität, Fl., D., Refraktion, SZ., VZ. und Jodzahl untersucht. Auf Grund ihrer durch reichliches Tabellenmaterial illustrierten Verss. kommen Vf. zu nachstehenden Schlußfolgerungen: 1. Die Flüssigkeit von Mischungen aus Fisch- und Pflanzenölen ist additiv, außer wenn die Komponenten durch Erhitzen Zers. erlitten haben. — 2. Die Viscosität der Mischungen ist ebenfalls additiv. — 3. Die Flüssigkeit der Pflanzenöle ist beinahe eine lineare Funktion, abhängig von der Temp. — 4. Die Fl. von Chinaholzöl ist ein gutes Reinheitskriterium. — 5. Die DD. der Mischungen sind additiv und steigen linear der Temp. Holzöl hat eine sehr große D. — 6. Brechungsindex, SZ. und VZ. der Mischungen lassen keine allgemeinen Schlüsse zu. — 7. Die niedrige Jodzahl des Hundehaiöles erleichtern seinen Nachweis in Pflanzenölen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 878—82. Dezember [14/8.] 1912. Woods Hole, Mass. U.S. Bureau of Fisheries.) GRIMME.

William V. Linder, *Sojabohnenkäse.* Vf. hat zwei Proben Käseersatz untersucht, stark wasserhaltige, weickäseartige Prodd. Die durch Extraktion mit Ä. erhaltenen Fette hatten einen Brechungsindex (25°) von 1,4749, resp. 1,4742 bei einer Jodzahl von 130,4, resp. 128,7. Diese Konstanten deuten auf Sojabohnenöl

hin. Es wurden zur Identifizierung der Käseproben 200 g Sojabohnenmehl mit 1000 ccm k. W. gemischt. Nach 12 Std. begann eine intensive Gärung, die nach 3 Tagen abgebrochen wurde. Durch Absiehen wurde daraus eine milchige Fl. gewonnen, die durch Zusatz von S. und Erhitzen koaguliert wurde u. durch Abpressen dann ein ganz ähnliches Prod. wie die untersuchten Käseproben lieferte. Nachstehend die ermittelten Nährstoffe:

	Protein %	Fett %	Asche %	Zucker
Käseprobe A	39,31	7,80	2,36	—
„ B	45,07	6,04	1,83	—
Im Labor. hergestellter Sojabohnenkäse.	59,46	11,86	5,19	—

Sojabohnenkäse ist ein sehr nahrhafter Käscersatz, muß aber schnell verbraucht werden, da schon nach ca. 5 Tagen eine rapide Zers. eintritt. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 897—98. Dezember [22/8.] 1912. Washington D.C. Lab. Bureau of Internal Revenue.) GRIMME.

James Burman, *Einige Beobachtungen bei der Spindelung der Moste im Jahre 1912*. Die Berechnung des Zuckergehaltes eines Mostes aus der D. oder den durch Spindelung erhaltenen Oechsleschen Graden ergibt unter Einsetzung des Faktors 10 für Nichtzucker (Weinsäure) im Jahre 1912 viel zu hohe Zuckerwerte, da infolge der nassen Witterung der Säuregehalt auf Kosten des Zuckergehaltes erheblich gestiegen ist. (Schweiz. Wehschr. f. Chem. u. Pharm. 51. 79—80. 8/2. 1913. [Dez. 1912.] Aigle.) GRIMME.

Karl Windisch, *Etwas vom sogenannten Hopfenäpfelbräu*. Es handelt sich um ein aus Apfelmost unter Zusatz von Zuckersyrup, Hopfenextrakt und schaumbildenden Stoffen hergestelltes, kohlenensäurehaltiges Getränk, das bis 1,7% A. enthält. Der Name ist insofern irreführend, als es sich bei der Darst. des Hopfenäpfelbräus um keinen Brauprozeß handelt, u. die Mengen des verwendeten Hopfens so gering sind, daß sie sich geschmacklich nicht nachweisen lassen. (Wehschr. f. Brauerei 30. 13—15. 11/1. Hohenheim.) KEMPE.

Viktor Grafe, *Untersuchungen über die Herkunft des Kaffeols*. Als Kaffeol (*Kaffeon* oder *Kaffeöl*) bezeichnet man die Gesamtheit der beim Rösten der Kaffeebohnen unter Braunfärbung der Bohne entstehenden, in W. II. aromatischen Substanzen, die beim Übergießen des Kaffeepulvers mit w. W. in den Auszug übergehen und auch das spezifische Aroma des Getränkes ausmachen. Mit Rücksicht auf die vermutete physiologische Wirksamkeit der Kaffeeröststoffe wurden Unters. über Zus. und Herkunft des Kaffeols, sowie die Herkunft seiner Hauptbestandteile angestellt. Zu den Verss. wurden 1. gewöhnlicher, 2. koffeinfreier Kaffee „Hag“, 3. nach dem Verf. von THUM (DRP. 382238) durch Waschen u. Bürsten von den Resten der Samenhaut und dem anhaftenden Kaffeewachs befreiter Kaffee benutzt. Die Isolierung des Kaffeols erfolgte durch Behandlung des Kaffeepulvers mit auf ca. 2 Atm. gespanntem Dampf bei 120°, wiederholtes Abblasen der Lsg. und Extraktion mit Ä. Das so aus der tiefbraunen Kaffeollsg. in einer Ausbeute von 0,3—0,45%₀₀ des angewandten Kaffeepulvers erhaltene, farblose, stark nach Kaffee riechende Öl besteht aus ca. 38% eines Gemenges von Valeriansäure u. Essigsäure, 50% Furfuralkohol u. anderen Furanderivaten, im Rest aus Phenolen von Kreosotgeruch, und schließlich aus einer stickstoffhaltigen Substanz mit dem Rkk. eines

Pyridinderivats, welche das spezifische Aroma des Kaffees bewirkt. Im ersten Anteil kann auch noch Aceton etc. enthalten sein.

Der Gehalt des kaffeinfreien Kaffees an freien SS. ist gegenüber dem normalen Kaffee beträchtlich vermindert (Verhältnis 54 : 69,7); dasselbe ist fast im gleichen Maße beim Thumkaffee der Fall. Ferner erscheint im kaffeinfreien Kaffee die Menge des Furfuralkohols stark herabgemindert (Verhältnis 34 : 58); um die Muttersubstanz des Furfuralkohols zu ermitteln, wurde daraufhin eine vergleichende Unters. der Bohnen von gewöhnlichem und kaffeinfreiem Kaffee vorgenommen. Der gemahlene Rohkaffee enthielt:

	normaler Kaffee	kaffeinfreier Kaffee
in W. lösliche Substanz	23,67%	22,98%
davon reduzierender Zucker.	4,14 „	3,87 „
Zucker nach 1-stdg. Kochen mit Säure	5,57 „	8,99 „
Asche	3,85 „	3,68 „
Gerbsäure u. andere stickstofffreie Substst.	17,64 „	18,27 „
Fett u. Wachs (Äther- u. Acetonlösliches)	12,31 „	8,00 „
Stickstoffsubstanzen	8,72 „	6,39 „
Rohfaser	25,68 „	14,17 „

(Die Zahlen beziehen sich auf lufttrockenes Material; Wassergehalt ca. 10%.)

Im wesentlichen sind also bei der Kaffeinentziehung die normalen Bestandteile der Kaffeebohnen, soweit sie als Muttersubstanzen des Kaffeols in Betracht kommen, unverändert geblieben bis auf die Rohfaser, welche fast auf die Hälfte herabgemindert erscheint; Hand in Hand damit geht auch eine starke Verringerung des Kaffeols, speziell in bezug auf den Anteil von Furfuralkohol in demselben. Demnach ist der Schluß berechtigt, daß der Furfuralkohol aus der Rohfaser, wahrscheinlich hauptsächlich aus der Hemicellulose der verdickten Endospermzellen der Kaffeebohnen, stammt. Bei dem nach THUM gereinigten Kaffee konnte bis auf die Verminderung der Valeriansäure kaum eine Veränderung gegenüber dem unbehandelten Kaffee wahrgenommen werden, woraus einerseits hervorgeht, daß das entfernte Wachs an der B. des Kaffeols nicht mitbeteiligt ist, andererseits, daß durch bloßes Waschen die Muttersubstanz des Kaffeols unangegriffen bleibt. Im Einklang mit der Herleitung des Furfuralkohols im Kaffeeol aus der Rohfaser steht die Tatsache, daß es leicht gelingt, aus Cellulose Furanderivate in größerer Menge darzustellen, daß ferner an und für sich bei der B. des Kaffeols durch das Rösten die Rohfaser vermindert wird.

Die bei der Reinigung und Extraktion der entkaffeinisierten Kaffeebohnen abfallende, schwarzbraune M., die sog. „Kaffeeschlaufe“, enthält in Übereinstimmung mit obigen Befunden größere Mengen von Kohlenhydraten, welche auf die aus den Bohnen entfernten Polysaccharide zu beziehen sind. Durch den Aufschleißprozeß wird anscheinend ein Teil der *Chlorogensäure* und Koffalsäure des Kaffees, an die das Kaffeein gebunden ist, zerstört, woraus sich die leichte Extrahierbarkeit des Kaffeins aus dem aufgeschlossenen Kaffee erklärt. Ein anderer Teil der Chlorogensäure geht mit dem Kaffeein in die Schlaufe über. — Im Rückstand der Schlaufe von nach THUM gereinigtem Kaffee konnte nur wenig Kaffeein u. keine Chlorogensäure gefunden werden. Auch aus der Rohfaser des Bohnenendosperms wird durch diesen Waschprozeß nichts entfernt. (Monatshefte f. Chemie **33**. 1389—1406 2/12. [4/7.*] 1912. Wien. Pflanzenphysiolog. Inst. d. Univ.) HÖHN.

A. Troccoli und G. Verona Binati, *Über einige Verfälschungen von Körnerpfeffer*. (Staz. sperim. agrar. ital. **46**. 79—85. — C. 1913. I. 557.) GRIMME.

E. Bodin und F. Chevrel, *Über die bakterielle Reinigung der Austern in filtriertem Meerwasser*. Vf. bestätigen die von FABRE-DOMERGUE (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 1257; C. 1912. II. 543) erhaltenen Resultate. Nach einem fünf-tägigen Aufenthalt in dem mit fließendem, filtriertem Meerwasser gespeisten App. hatten die Austern sich völlig vom Bacillus Coli communis befreit. Typhusbacillen waren nach 3 Tagen nicht mehr zu entdecken. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 342—45. [27/1.*])
DÜSTERBEHN.

Medizinische Chemie.

Kohlrausch, *Die physikalischen Grundlagen der radioaktiven Elemente in ihrer Bedeutung für die technische und medizinische Verwertung*. Vortrag, gehalten auf der 17. ordentl. Hauptversammlung des Verbandes selbständ. öffentl. Chemiker Deutschlands am 27.—29. Sept. 1912 in Düsseldorf. Der Vf. bespricht u. a. die Methoden zur Messung der Radioaktivität (Elektrometer nach WULF, Fontaktoskop von ENGLER und SIEVEKING, Ionometer nach GREINACHER) und die Technik der Radiumtherapie (Inhalations-, Bade- und Trinkkuren, direkte Bestrahlung bei Tumoren etc.); besondere Berücksichtigung finden die Emanatorien von Teplitz, Brambach u. Bad Elster. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 19. 1—12. 15/1. 21—36. 30/1.) BUGGE.

M. Rothermundt, J. Dale und S. Peschió, *Das Quecksilber in der Therapie der Spirochäteninfektion auf Grund experimenteller Studien an Tieren*. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 16. 224—47. 18/1. 1913. [7/9. 1912.] Bern. Universitätsinst. z. Erforsch. der Infektionskrankh. — C. 1912. II. 1574.)

PROSKAUER.

Michel Cohendy und D. M. Bertrand, *Sensibilisiertes lebendes Antistaphylokokkenserum*. Beim Zusammenbringen von lebenden Staphylokokken mit Antistaphylokokkenserum fixieren die Bakterien die spezifische sensibilisierende Substanz, neutralisieren dadurch ihre Endotoxine und erhalten dadurch eine hohe immunisierende Kraft ohne die toxischen Effekte der ursprünglichen Bakterien zu besitzen. Bei subcutaner Injektion dieser sensibilisierten Bakterien wurden in mehreren Fällen von Staphylokokkeninfektion günstige Heilerfolge erzielt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 1622—25. [30/12.*] 1912.)
GUGGENHEIM.

Fr. Rolly und Fr. Oppermann, *Das Verhalten des Blutzuckers bei Gesunden und Kranken*. IV. Mitteilung. *Der Blutzucker bei feberhaften und dyspnoischen Zuständen des Menschen* (vgl. S. 835). Fieberhafte Erkrankungen der verschiedensten Art bewirken eine, mitunter beträchtliche, Steigerung des Blutzuckergehalts. Diese Vermehrung geht jedoch nicht parallel der Temp.-Steigerung. Ihre Ursache ist denn auch nicht allein in der Hyperthermie zu suchen, sondern zum Teil auch in der Wrkg. der Bakterientoxine und vor allem in der etwa vorhandenen Dyspnoe, welche letztere auch allein, ohne Temp.-Steigerung, den Blutzuckergehalt zu erhöhen vermag. (Biochem. Ztschr. 48. 259—67. 5/2. 1913. [17/12. 1912.] Leipzig. Med. Klinik.)
RIESSER.

Fr. Rolly und F. Oppermann, *Das Verhalten des Blutzuckers bei Gesunden und Kranken*. V. Mitteilung. *Das Verhalten des Blutzuckers bei Nephritis, Arteriosklerose und Nervenkrankheiten* (s. vorst. Ref.). Unkomplizierte Nierenentzündungen führen nicht zur Vermehrung des Blutzuckers. Wenn, wie das häufig der Fall ist, bei Nephritis Hyperglykämie vorkommt, so ist diese in der Regel durch andere, gleichzeitig vorhandene, pathologische Zustände bedingt. Als solche kommt neben

Urämie, Dyspnoe u. verschiedenen Toxinwrkgg., besonders Arteriosklerose in Betracht, die für sich allein Erhöhung des Blutzuckergehalts bewirken kann. Die Höhe des Blutdrucks spielt für die Entstehung einer Hyperglykämie keine Rolle. — Bei nichtarteriosklerotischen Gehirn- und Rückenmarkserkrankungen zeigt der Blutzuckergehalt wechselndes Verhalten. (Biochem. Ztschr. 48. 268—77. 5/2. 1913. [21/12. 1912.] Leipzig. Med. Klinik.)
RIESSER.

Pharmazeutische Chemie.

H. Rogée, *Untersuchungsergebnisse einiger Arzneimittel und technischer Präparate*. Vf. berichtet über die Ergebnisse der im Jahre 1912 in der Apotheke der Städt. Krankenanstalten zu Mannheim ausgeführten Unterss. von Arzneimitteln u. technischen Prodd. Hervorgehoben sei die Analyse einer sog. *Boraxseife*, die im Mittel 6,63% Fettsäuren und 89,90% Feuchtigkeit ergab. Borax war nicht nachzuweisen, dagegen Na_2O_2 . (Apoth.-Ztg. 28. 104. 5/2. Mannheim.) DÜSTERBEHN.

O. Anselmino, *Ceolat*. *Ceolatslg.* ist eine 10%ig. Lsg. von neutralem Ceracetat, $\text{Ce}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$, klare, farblose, sehr schwach nach Essigsäure riechende, Lackmuspapier rötende Fl., D.^{17.5} 1,060, gibt die Rkk. der Cerosalze und der Essigsäure. — *Ceolatpulver* ist Cerstearat, $\text{Ce}(\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2)_3$, leichtes, feines Pulver, unl. in W., wl. in A., zl. in fetten Ölen beim Erwärmen. — *Ceolatsalbe* ist eine weiße, fettfreie Paste, die 30% Cerstearat enthält und sehr leicht resorbiert wird. Die Ceolatpräparate sollen an Stelle der Tonerdepräparate, insbesondere des Liquor Aluminiumi aceticum, äußerliche Verwendung finden. (Apoth.-Ztg. 28. 92—93. 1/2. Berlin. Pharm. Inst. d. Univ.)
DÜSTERBEHN.

C. Mannich und L. Schwedes, *Gichtfluid*. *Amerikanische Magentropfen*. *Gelodurat* „Pohl“ mit *Theobrominnatriumsaliculat* und *Digitalis*. Das Gichtfluid erwies sich als eine aus 40% fettem Öl, 8% Ichthyol und 52% W. bestehende Fl. — Die Magentropfen bestanden aus 85%ig. A., der mit geringen Mengen von Kümmelöl und Vanillin aromatisiert ist und möglicherweise ein Medikament in homöopathischer Verdünnung enthält. — Die Gelatine kapseln sollen 0,5 g Theobrominnatriumsaliculat u. 0,05 g Digitalisblätter enthalten. Gefunden wurde in der Tat Theobrominnatriumsaliculat mit 10% Digitalis, jedoch war das Pulvergemisch kein einheitliches, und die Dosierung der einzelnen Kapseln nicht genau. (Apoth.-Ztg. 28. 103. 5/2. 110—11. 8/2. Göttingen. Pharm. Lab. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Courtot, *Über das Jodtannin: Antwort an Goris*. Vf. bestreitet die Richtigkeit der Beobachtungen von GORIS (S. 50), wobei er u. a. hervorhebt, daß sich bei der Einw. von CaCO_3 auf das Jodtannin, welches übrigens keine chemische Verb. sei, sondern eine Anlagerung von Jod an Gallussäure vorstelle, nicht CaJ_2 , sondern 1. Calciumjodtannat bilde. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 7. 112—18. 1/2.)
DÜSTERBEHN.

E. Otto, *Vorschlag zur Vermeidung des Wasserfehlers bei Salvarsanlösungen*. Vf. macht den Vorschlag, die so sehr kleinen und zerbrechlichen Destillationsvorrichtungen aus Jenenser Glas zur Herst. von frisch destilliertem W. durch größere, innen versilberte oder vergoldete zu ersetzen. (Apoth.-Ztg. 28. 94—95. 1/2.)
GRIMME.

Rupp, *Zur Prüfung von Argentum proteinicum*. Mit Bezug auf die Arbeit von KROEBER (vgl. S. 735) führt Vf. aus, daß es von größter Wichtigkeit ist, die Gehaltsprüfung in der nicht getrockneten, natürlichen Substanz auszuführen. Denn

in dieser Form verarbeitet der Apotheker das Präparat. (Apoth.-Ztg. 28. 117—18. 12/2. Königsberg.)

GRIMME.

Agrikulturrehemic.

Gabriel Bertrand, *Über die Rolle der unendlich geringen Mengen chemischer Stoffe in der Landwirtschaft.* Vf. erörtert die Bedeutung der unendlich kleinen Mengen von gewissen Metallen und Metalloiden, wie Mn, B, Zn, Al etc. für die Pflanze im allgemeinen u. die Landwirtschaft im besonderen. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 20. 41—55. Januar. Vortr. auf d. 8. intern. Kongreß f. angew. Chemie in New York im September 1912.)

DÜSTERBEHN.

O. Munerati und T. V. Zapparoli, *Der Einfluß des Säuregehaltes chemischer Düngemittel auf die Keimung schädlicher im Boden liegender Leguminosensamen.* Stärkere Gaben freier SS. wirken bei längerer Einw. direkt abtötend auf die Keimkraft von Samen. Diese Tatsache benutzen die Vff. zur Vertilgung von Unkräutern. Die Verss. wurden angestellt mit den Samen der gefährlichsten pflanzlichen Schädlinge, *Vicia segetalis* Thuill., *Vicia hirta* Balb. und *Lathyrus Aphaca* L. Als Dünger diente Perphosphat mit 14,7% freier Säure (berechnet als H_2SO_4). Die Keimkraft ging ganz erheblich zurück. Es ist also möglich, im Boden überwinterte Unkrautsamen durch starke Düngung mit Perphosphat zu zerstören. Die Aussaat der Kultursaat erfolgt, wenn die überschüssige S. durch den Kalkgehalt des Bodens abgesättigt ist. (Staz. sperim. agrar. ital. 46. 5—17.)

GRIMME.

Alfredo Frasi, *Einwirkung einiger Desinfektionsmittel auf die Keimkraft von Getreidesamen.* Die mit einer großen Anzahl von Desinfektionsmitteln angestellten Verss. ergaben, daß die gasförmigen Desinfektionsmittel, mit Ausnahme von Dämpfen von Ä. und Chlf., Tabaksdampf, Leuchtgas und CO_2 , einen ausgesprochen schädlichen Einfluß auf die Keimkraft ausüben. Von den untersuchten Fll. wirkten schädlich H_2SO_4 , NH_3 , die Lsgg. von $CuSO_4$, $HgCl_2$, $AgNO_3$ und $NaCl$, geringen Einfluß hatten H_2O_2 , Lsgg. von $KMnO_4$, Zimargol (kolloidales Ag), Lysol u. Creolin, ohne Einfluß war Seifenlsg. (Staz. sperim. agrar. ital. 46. 25—56. [Oktober 1912.] Parma. Mikrobiographisches Lab.)

GRIMME.

J. Hudig, *Schädliche Wirkungen bei humusreichen Sandböden als Folge der Düngung mit Mineralstoffen.* Auf Grund umfangreicher Unterss. und eingehender theoretischer Erörterungen kommt Vf. zu dem Schluß, daß die schädliche Wrkg. einer alkal. Düngung auf humusreichen Sandböden u. die sogenannte moorkoloniale Haferkrankheit durch B. unbekannter Humuskörper zu erklären sind. Diese Körper kommen hauptsächlich in dem in Alkali unl. Teil des organischen Stoffes vor. (Verslagen van Landbouwkundige Onderzoekingen der Rijkslandbouwproefstations 1912. 56 Seiten. Sep. v. Vf.)

HENLE.

O. Neumann, *Kalidüngungsversuche zu Hopfen.* Dieser Bericht über die von der Versuchs- u. Lehranstalt für Brauerei in Berlin im Jahre 1912 durchgeführten praktischen Anbauversuche zeigt, wie günstig eine Kalizufuhr auf die Hopfenpflanze wirken kann. (Webschr. f. Brauerei 29. 679—82. 30/11. 691—94. 7/12. 1912.)

KEMPE.

W. Völtz und A. Deutschland, *Über den Futterwert der Maisschlempe.* Die untersuchten Maisschlempen enthielten in der Trockensubstanz durchschnittlich

4,69% Asche, 91,22% organische Substanz, 32,21% Rohprotein, 10,67% Rohfett, 9,10% Rohfaser, 39,24% N-freie Extraktstoffe. Die N-freien Extraktstoffe der zur Schlempebereitung benutzten Mais-Malz-Hefegemische waren zu 83,3% vergoren. Der Geldwert der Schlempe betrug ca. $\frac{1}{4}$ vom Geldwert des zu ihrer Herstellung benutzten Rohmaterial's. (Ztschr. f. Spiritusindustrie 36. 47—48. 30/1. Berlin. Ernährungsphysiol. Abt. des Inst. für Gärungsgewerbe.)

KEMPE.

Giuseppe Tassinari, *Mästungsversuche mit Schafen aus dem mittleren Tevercetal und Merino-Rambouilletkreuzungen nebst einigen Ausnutzungsversuchen*. Die an zahlreichen Tabellen erläuterten Verss. ergaben, daß die Kreuzungen sich schneller mästen lassen wie das einheimische Schaf, bei den Ausnutzungsverss. zeigten sie ebenfalls eine stärkere Ausnutzung von Stickstoff, Fett und Rohfaser, während die N-freien Extraktstoffe besser vom Landschaf ausgenutzt wurden. (Staz. sperim. agrar. ital. 46. 57—78. [Dezember 1912.] Perugia. Zootechn. Lab. der Landwirtschafts. Hochschule.)

GRIMME.

Mineralogische und geologische Chemie.

Thomas Vipond Barker, *Studien über chemische Krystallographie*. Teil I. *Koordination, Isomorphismus und Wertigkeit*. Vf. beschreibt einige ungewöhnliche Typen des Isomorphismus, welche auf Grund der herrschenden Ansichten über die Wertigkeit nicht erklärlich sind. Die kritische Betrachtung der seitherigen Theorien über den Isomorphismus führt zu der Überzeugung, daß nur auf Grund von WERNERS Koordinationstheorie die den Isomorphismus verständlich machenden chemischen Analogien hervortreten. Dabei muß aber hervorgehoben werden, daß die Lehre von den Haupt- und Nebenvalenzen noch Widersprüche enthält. Als ungewöhnliche Typen von Isomorphismus werden folgende Reihen angeführt:

1. $\text{CuTiF}_6, 4\text{H}_2\text{O}, \text{CuCoOF}_5, 4\text{H}_2\text{O}, \text{CuWO}_3\text{F}_4, 4\text{H}_2\text{O}$; 2. $\text{K}_3\text{HSnF}_6, \text{K}_3\text{HCoOF}_7$;
3. $\text{K}_2\text{SnCl}_4, 2\text{H}_2\text{O}, \text{K}_2\text{FeCl}_5, \text{H}_2\text{O}$; 4. $\text{MnCl}_2, 4\text{H}_2\text{O}, \text{BeNa}_2\text{F}_4$;
5. YPO_4 (Xenotim), ZrSiO_4 (Zirkon), SnO_2 (Kassiterit);
6. $\text{KJO}_4, \text{CaWO}_4, \text{KO}_2\text{O}_3\text{N}, \text{KRuO}_4$; 7. $\text{KClO}_4, \text{BaSO}_4, \text{KBF}_4$;
8. $\text{K}_2\text{SO}_4, \text{K}_2\text{BeF}_4, (\text{NMe}_4)_2\text{HgCl}_2$; 8a. $\text{ZnJ}_2, 4\text{NH}_3$; 9. $(\text{NH}_4)_2\text{SeO}_4, \text{CsHgJ}_4$;
10. $\text{NaNO}_3, \text{CaCO}_3$.

Nach WERNERS Darstellungsmethode der Koordinationsstruktur wird geschrieben:

1. $[\text{TiF}_6]\text{Cu} + 4\text{H}_2\text{O}, \left[\text{Co} \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{F}_5 \end{array} \right] \text{Cu} + 4\text{H}_2\text{O}, \left[\text{W} \begin{array}{c} \text{O}_2 \\ \text{F}_4 \end{array} \right] \text{Cu} + 4\text{H}_2\text{O}$;
2. $\left[\text{OCo} \begin{array}{c} (\text{FK}_3) \\ \text{FH} \\ \text{F} \end{array} \right] \text{F}_2, \left[\text{Sn} \begin{array}{c} (\text{FK})_3 \\ \text{FH} \\ \text{F}_1 \end{array} \right] \text{F}_2$; 3. $\left[\text{Sn} \begin{array}{c} \text{Cl}_4 \\ 2\text{H}_2\text{O} \end{array} \right] \text{K}_2, \left[\text{Fe} \begin{array}{c} \text{Cl}_6 \\ \text{H}_2\text{O} \end{array} \right] \text{K}_2$;
4. $[\text{Mn}4\text{H}_2\text{O}]\text{K}_2, [\text{BeF}_4]\text{Na}_2$.

Wegen der Erörterung der übrigen Typen sei auf das Original verwiesen. Es ist ersichtlich, daß in der angegebenen Weise die Bedingungen für den Isomorphismus viel klarer hervortreten, als bei anderer Formulierung, beispielsweise in der 3. Reihe nach dem Molekulartypus $2\text{KCl}, \text{SnCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ u. $2\text{KCl}, \text{FeCl}_3, \text{H}_2\text{O}$ oder nach dem Typus komplexer Salze (wie oben). Nach alledem scheint der Koordination bei der Erklärung der Beziehungen zwischen chemischer Zus. und Krystallgestalt eine große Bedeutung zuzukommen. Die koordinierten Krystallwassermoleküle scheinen durch Halogenatome isomorph vertreten werden zu können. Schließlich dürfte die Koordinationstheorie bei den Mineralien von scheinbar sehr

komplizierter Zus. zu einer sehr viel einfacheren Auffassung führen können. (Journ. Chem. Soc. London 101. 2484—2502. Dezember 1912. Oxford.) ETZOLD.

E. Fedorow, *Versuche zur Demonstration der erheblich verschiedenen Löslichkeit verschiedenartiger Flächen*. Da die Löslichkeit jeder Krystallfläche einfach proportional ihrer Netzdichte und um so geringer ist, je komplizierter das Symbol der Fläche ist, so daß sie für irrationale Flächen gleich Null werden muß, führte Vf. folgenden Versuch mit *Steinsalz* aus. Das eine Stück wurde mit einer angeschliffenen, der Fläche (621) sehr nahe gelegenen irrationalen Fläche auf die Spaltfläche des anderen Stückes gelegt und zwischen beide eine Schicht konzentrierter Lsg. geschaltet. Nach 10 Minuten hatte sich die angeschliffene Fläche mit einem feinkrystallinischen Belag bedeckt, während die Spaltfläche eine deutliche Ätzung aufwies. Analoge Versuche wurden mit Krystallen von Chromalaun ausgeführt. (Ann. de l'Inst. des Mines à St. Pétersbourg 1. 81—83; N. Jahrb. f. Mineral. 1912. II. 309. 28/1. Ref. Doss.) ETZOLD.

M. Kišpatić, *Bauxite des kroatischen Karstes und ihre Entstehung*. Unter Beifügung zahlreicher Analysen gelangt Vf. zu folgenden Ergebnissen: 1. Alle kroatischen Bauxite liegen in den Kalken. In demselben Zusammenhang finden sich Bauxite in Dalmatien, Bosnien, den Alpen, im Bihargebirge, in Italien, Frankreich und vielerorts in Amerika. — 2. Alle kroatischen Bauxite haben so wenig W., daß deren gesamte Al_2O_3 nicht wie bei Laterit in $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ umgerechnet werden kann. — 3. Die Hauptmasse der Bauxite besteht aus amorphem $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (*Sporogelit*), in dem Fe_2O_3 als Gel verteilt ist und den sonst weißen Sporogelit färbt. Letzterer ist in den Kalken u. Dolomiten vorhanden und bildet unregelmäßige und flockige, durchweg isotrope Stücke mit eingestreuten Körnchen und ist in den Kalken rot (terra rossa), in den Dolomiten weiß gefärbt. Die Bauxite sind demnach Rückstände von aufgelösten Kalken und Dolomiten, die verschiedenes Alter haben u. in verschiedener Weise umgelagert u. geseigert sind, demnach manchmal auch als *terra rossa* angesprochen werden können. — 4. *Diaspor* ist oft und in wechselnden Mengen in den Bauxiten enthalten, reichlich jedoch nur in kleinen Partien. Seine etwaige Entstehung aus Sporogelit konnte nicht nachgewiesen werden. — 5. *Hydrargillit* (von Туџан [S. 124] übersehen) ist in der dichten M. der Bauxite primär, stammt aus den Kalken u. bildet winzige farblose Blättchen, die dem Muscovit, Feldspat u. Quarz sehr ähneln. — 6. SiO_2 ist in den Bauxiten in wechselnden Mengen vorhanden, zum Teil als Quarz, zum Teil aber als Gel, an das der H_2O -Überschuß gebunden sein muß. — 7. Die akzessorischen Minerale der Bauxite sind für die Erklärung ihrer Entstehung von großer Wichtigkeit, da sie in gleichem Habitus nicht in krystallinischen Silicatgesteinen, sondern nur in den Kalken vorkommen (Quarz, Feldspat, Muscovit, Phlogopit, Biotit, Amphibol, Glaukophan, Granat, Fluorit, Epidot, Klinozoisit, Disthen, Staurolith, Turmalin, Korund, Rutil, Anatas [terra rossa], Zirkon, Hämatit, Limonit, Periklas, Brookit). — 8. Bauxit ist nach alledem ein angeschwemmter Rückstand von gelösten Kalken und Dolomiten. Die Hauptmasse besteht aus amorphem (kolloidem) $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Sporogelit) mit untergeordnetem Diaspor u. Hydrargillit (nur selten reichlicher) nebst einigen charakteristischen Akzessorien. Der Bauxit ist also ein Gemenge von verschiedener Zus., man kann nicht von reinem und unreinem, sondern nur von technisch gutem u. schlechtem Bauxit sprechen. (N. Jahrb. f. Mineral. Beilageband 34. 513—52. 7/12. 1912. Agram.) ETZOLD.

Fran Tučan, *Zur Bauxitfrage*. DITTLER u. DOELTER (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1912. 19. 104; Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 9. 282; C. 1912. I. XVII. 1. 70

748. 942. 1049) haben den Bauxit als Mineral aufgefaßt, dem gegenüber bezeichnet ihn Vf. auf Grund seiner und KISPATICS Unterss. (S. 124 u. vorst. Ref.) als Mineralgemenge, als Gestein, dessen Hauptbestandteil meist die kolloide Modifikation des Diaspors, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Sporogelit KISPATICS), mitunter auch der Diaspor selbst ist (Sporogelit- u. Diasporbauxit). Hydrargillit tritt nie so reichlich auf, daß von Hydrargillitbauxiten gesprochen werden könnte. Auch die Bezeichnungen *Wocheinit* u. *Kyjakit* müssen fallen, da sie sich auf echte Bauxite beziehen. In gleicher Weise sind die Ansichten von CORNU u. LAZAREVIC (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 4. 295; C. 1909. II. 1155) über den Bauxit u. seine „Adsorptionsverbb.“ hinfällig, da derselbe keine vollkommen homogene u. isotrope M. ist u. sein TiO_2 - u. SiO_2 -Gehalt von mechanisch beigemengten Titanmineralien (Rutil), mehliges SiO_2 u. Kieselsäuregel ($\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) herrührt. P_2O_5 , CaO u. SO_3 mancher Bauxitanalysen sind auf Apatit, Calcit, Gips u. Anhydrit zurückzuführen. — Mit der Deutung von Adsorptionsverbb. im Mineralreich muß man sehr vorsichtig sein, zum mindesten gestatten die chemischen Analysen keinen Schluß auf deren Existenz. Nach der Analyse eines weißen Bauxits von Skočaj müßte man z. B. auf ein wasserhaltiges Aluminiumsilicat schließen, auf das gleiche Resultat würde die mikroskopische Unters. führen, es stellt sich aber heraus, daß dieser Bauxit aus Sporogelit, 32,49% mehliges SiO_2 (vgl. TUČAN Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1912. 296; C. 1912. II. 16) und einem mechanisch beigemengten Rest von Kieselsäuregel ($\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) besteht. Ein anderer Bauxit von Grgin brig (Kroatien) ist nach mikroskopischem Befund eine vollkommen homogene u. isotrope M., in Wirklichkeit aber ein typisches mechanisches Gelgemenge. Optisch sind miteinander vorkommende, amorphe (kolloide) Substanzen nicht voneinander zu unterscheiden. So ist Sporogelit, der nur wenig Hämatogelit (Fe_2O_3) als adsorbiertes Gelgemenge enthält, u. Mk. dem reinen Hämatogelit vollkommen gleich. Dasselbe gilt für reinen Sporogelit und solchen mit mehr als 40% mehliges SiO_2 . Gleich dem Bauxit dürften viele amorphe Minerale, die als wasserhaltige Aluminiumsilicate aufgefaßt werden, nichts anderes als Tonerdehydrate mit verschiedenen mechanisch adsorbierten Gelgemengen sein. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1913. 65—68. 1/2. Agram.)

ETZOLD.

G. P. Merill, *Über die wahrscheinlich verschiedene Herkunft der Moldavite und ähnlicher sporadischer Gläser*. SUSS schrieb den als Tektite zusammengefaßten sauren Gläsern kosmische Entstehung zu, da ihre Auffassung als vulkanische Prodd. oder Artefakte ausgeschlossen erschien. Vf. beschreibt eine Reihe von Obsidiangeschieben von unzweifelhaft terrestrischer Herkunft, die alle Oberflächenmerkmale typischer Moldavite, Billitonite und Australite an sich tragen. Eine Analysenzusammenstellung lehrt, daß die Abweichungen nicht größer sind, als die Unterschiede der Zus. der Tektite selbst. 1. Obsidiangeschiebe, Colombia, 2. Obsidianit, Upper Weld, Tasmania, 3. Obsidianit, Hamilton, Viktoria, 4. Moldavit, Tribitsch, Böhmen. Die Ausführungen zeigen, daß auf der Erde ähnliche Gebilde entstehen können und mahnen zur Vorsicht im Hinblick auf die kosmische Hypothese.

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	H_2O	SO_3
1.	75,87	Sp.	14,35	0,22	—	—	0,29	0,00	3,96	4,65	0,33	0,23
2.	69,80	0,80	15,02	0,40	4,65	0,18	2,47	3,20	1,29	2,65	—	—
3.	76,25	0,65	11,30	0,35	3,88	0,06	1,48	2,60	1,23	1,82	0,34	—
4.	77,96	—	12,20	0,14	3,36	0,10	1,48	1,94	0,61	2,70	—	—

(Proc. U. St. Nat. Mus. 40. 481—86; N. Jahrb. f. Mineral. 1912. II. 351—52. 28/1. Ref. V. WOLFF.)

ETZOLD.

Jonescu Bujor, *Untersuchung eines Hornfels mit Andalusit und Cordierit, eingeschlossen in dem Granitstock von Susita (Bezirk Gorj, Rumänien)*. Der metamor-

phosierte Tonschiefer ist der erste bekannt gewordene Andalusit führende Hornfels der Südkarpathen und besteht aus 33% Quarz, 30–35% Oligoklasandesin, 12,5% Anorthit, 25–33% Biotit, Muskovit und Pennin, etwa 16% Andalusit und Sillimanit (in bis 4 cm langen und 8 mm dicken Krystallen), sowie schließlich aus akzessorischem Cordierit, Granat, Almandin, Magnetit, Hämatit, Rutil (Sagenit), Zirkon und Turmalin. (Bull. de l'Acad. Roum. 1. 115. 6/1.)* ETZOLD.

Painvin, *Über den Prosiphon der Posthörnchen*. Vf. hat festgestellt, daß der Prosiphon der Posthörnchen im Gegensatz zu dem Prosiphon der Ammonsbörrer nicht kalkhaltig ist u. keinen Phosphor enthält, sondern aus einer durchscheinenden und isotropen M. besteht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 355–58. [27/1.]*.) DÜSTERBEHN.

J. Ssamoilow, *Zur Mineralogie der Phosphoritlagerstätten*. In vielen russischen Phosphoriten wurde As gefunden, dagegen fehlte in 13 darauf untersuchten Proben J. Die jodbhaltigen Vorkommnisse werden als metasomatische Umwandlungsprod. jodhaltiger Kalksteine angesprochen. Unverwitterte jurassische Phosphorite aus dem Untergrunde von Moskau hatten die untenstehende Zus. und bestanden demnach aus 46,96 Ca₃(PO₄)₂, 3,74 CaF₂, 1,71 MgCO₃, 10,41 CaCO₃ u. 2,52 FeS₂. Die bisher untersuchten Phosphorite zerfallen in zwei Gruppen: 1. Knollen mit dunkler, lackartig polierter oder matter, gewöhnlich sehr dünner Hülle, welche am meisten P₂O₅ enthält. [Das Vorkommen vom Dorfe Wopilowka (Gouvernement Pensa) enthält beispielsweise im Innern 23,89% P₂O₅ und 18,22% Unlösliches, im äußeren Teile 26,81% P₂O₅ und 4,5% Unlösliches.] 2. Knollen mit hellerer, grauer, gewöhnlich dickerer (einige mm), erdiger Hülle, diese ist das Prod. chemischer Umänderung der Phosphoritsubstanz unter Verringerung des prozentualen Gehalts an P₂O₅ u. Vergrößerung des unlöslichen Rückstandes. Die Umwandlung wird durch die Zers. des Pyrits hervorgerufen. Lokal kommt sekundärer Vivianit vor, der Calcit ist ein sekundäres Infiltrationsprod.

CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Mn ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	CO ₂	F	SiO ₂	FeS ₂
39,08	0,82	1,70	1,67	Sp.	0,92	0,99	21,51	5,47	1,82	0,47	2,52

Glühverl.	Organ. Subst.	Unl.	Summe	ab O = F	Summe
3,91	0,61	19,43	100,92	0,76	100,16.

(Arb. d. Komm. d. Mosk. landw. Inst. zur Erforschung der Phosphorite [1] 3. 671 bis 690; N. Jahrb. f. Mineral. 1912. II. 338–39. 28/1. Ref. Doss.) ETZOLD.

N. Besborodko, *Über eine neue Chromeisenerzlagerstätte am nördlichen Kaukasus und ihre mineralogischen Verhältnisse*. Im südlichen Teile des Kubangebietes, etwa 12 km südlich des Dorfes Psemjonowka, finden sich in einem durch Reichtum an Serpentin (Antigorit und Chrysotil) und das Auftreten von Kontakterscheinungen charakterisiertes Gebiet gangartige Stöcke von Chromeisenerz, die nach ihrer Mächtigkeit (0,3–1,1 m) und chemischen Zus. technische Bedeutung besitzen dürften. Eine Stufe aus dem größten Stock hatte die Zus. 1, neben dem kleineren Stock wurde ein Nickelsilicat gefunden, welches als *Rewdinskite* aufgefaßt wird u. die Zus. 2 hat. (SLAWSKY Analytiker.)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	FeO	NiO	CaO	MgO	MnO	H ₂ O (105°)	Glühverl.	Summe
1.	1,66	8,08	—	59,09	18,43	—	0,91	12,47	0,20	0,20	—	101,04
2.	20,5	—	22,0	—	—	6,2	—	29,9	—	—	23,4	102,00.

(N. Jahrb. f. Mineral. Beilageband 34. 783–97. 7/12. 1912. Nowotscherkassk.) ETZOLD.

Fr. Glöckner, *Über Zittavit, ein epigenetisches, doppleritähnliches Braunkohlengestein*. Einen tiefschwarzen, glänzenden und muschelig brechenden Kaustobolith auf Spalten und Rissen in Ligniten der miocänen, primär allochthonen Braunkohle von Zittau, bisher als Glanz- oder Pechkohle bezeichnet, vergleicht Vf. mit Dopp-
lerit, trennt ihn aber wegen seiner abweichenden Eigenschaften, große Sprödigkeit und Härte 2,5, von dieser rezenten Substanz u. schlägt für ihn den Namen *Zittavit* vor. D. 1,33. Zus.: 61,89 C, 5,52 H, 30,43 O, 0,21 N, 1,95 Asche. Entstanden denkt sich Vf. diesen Körper aus Humuslagg., die bei der Umwandlung der angeschwemmten Hölzer sich bildeten. (Ztschr. Dtsch. Geol. Ges. 63. 418—19; N. Jahrb. f. Mineral. 1912. II. 341. 28/1. Ref. MILCH.) ETZOLD.

J. Hudig, *Der Stickstoffgehalt des Regenwassers*. Monatliche Unterss. des Regenwassers zu Uithuizermeden haben ergeben, daß, je stärker der Regenfall, desto geringer der Gehalt an NH_3 und Nitraten ist; daß also das Regenwasser um so konzentrierter ist, je geringer der Regenfall ist. (Verslagen van Landbouwkundige Onderzoekingen der Rijkslandbouwproefstations 1912. 5 Seiten. Sep. v. Vf.) HENLE.

J. W. Turrentine, A. R. Merz und R. F. Gardner, *Zusammensetzung der Salzquellen der Vereinigten Staaten*. II. *Natürliche (subterrane) Solen und Mutterlaugen natürlicher Solen*. (I. Mitteilung vgl. S. 841.) Analysenzahlen für zahlreiche Solen und Solenmutterlaugen aus den Staaten Michigan, Ohio und West-Virginia. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 885—89. Dezember [7/8.] 1912. Washington. Bureau of Soils des U. S. Department of Agriculture.) GRIMME.

O. C. Farrington, *Analysen von Meteorsteinen*. Die Arbeit enthält eine Zusammenstellung aller bisher veröffentlichten Analysen von Steinmeteoriten. Dieselben werden nach dem quantitativen petrographischen System der Amerikaner umgerechnet u. in Tabellen mitgeteilt. Von Interesse sind folgende Berechnungen: 1. Durchschnittszusammensetzung der Steinmeteoriten (125 Analysen), 2. Durchschnittszusammensetzung der Meteoreisen, 3. Durchschnittszusammensetzung aller Meteoriten, gibt gleichzeitig ein Bild der mittleren chemischen Zus. der ganzen Erde, 4. proportionale Beteiligung der verschiedenen Elemente an der Zus. der Meteoriten und Erde im ganzen.

	Fe	Ni	Co	P	S	C	Cr	Cu	FeO	MnO	TiO ₂	SnO ₂
1.	11,46	1,15	0,05	0,04	1,98	0,06	—	0,02 ¹⁾	16,13	0,18	0,02	0,02
2.	90,85	8,52	0,59	0,17	0,04	0,03	0,01	0,02	—	—	—	—
3.	68,43	6,44	0,44	0,14	0,49	0,04	0,01	0,01	4,55	0,04	0,01	0,01
4.	72,06	6,50	0,44	0,14	0,49	0,04	0,09	—	—	—	—	—

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	NiO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O	P ₂ O ₅
1.	39,12	2,62	0,38	0,41	0,21	22,42	2,31	0,81	0,20	0,20	0,03
3.	11,07	0,74	0,11	0,12	0,06	6,33	0,65	0,23	0,05	—	0,01

	O	Si	Mg	Ca	Al	Na	K	Mn	Andere Elemente
4.	10,10	5,20	3,80	0,46	0,39	0,17	0,04	0,03	0,05.

¹⁾ Inkl. Ni, Mn, Sn.

(Field Museum of Natural History. Chicago 3. 195—229; N. Jahrb. f. Mineral. 1912. II. 352—53. 28/1. Ref. v. WOLFF.) ETZOLD.

G. Bontschew, *Der Meteorit von Gumoschnik im Bezirke Trojan in Bulgarien*. Der Chondrit fiel am 28. April 1904, das größte Stück wiegt 3,815 kg, alle gefun-

denen Stücke 5,669 kg. Die Stücke haben eine dünne, mattschwarze Rinde. Die innere Struktur ist klastisch oder tuffös. Einige Chondren sind zerdrückt, sie bestehen aus Enstatit und Olivin und ihre Struktur stammt von exzentrischen mono- und polysomatischen Körnern. Der Meteorit ist aus Olivin, Enstatit, Augit, Eisen, Pyrrhotin, Chromit und einer feinkörnigen bis dichten Masse von unbestimmter Natur zusammengesetzt. Er enthält wenig Ni u. läßt sich schwer polieren. Analysen: 1. des gesamten Meteoriten, 2. des magnetischen, 3. des nicht magnetischen Teils.

	Fe	Ni	Fe ₇ S ₈	Silicate	SiO ₂	Cr ₂ O ₃
1.	15,012	0,467	0,453	—	42,363	0,048
2.	67,141	2,135	2,028	28,310	—	—
3.	—	—	—	—	45,980	0,062
	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	CaO	MgO	Glühverl.
1.	17,872	3,295	0,147	1,916	18,998	0,163
3.	22,834	4,082	0,190	2,460	24,470	—

(Periodičesko spisanie 71. 373—90; N. Jahrb. f. Mineral. 1912. II. 354—55. 28/1. Ref. TUČAN.)

ETZOLD.

Analytische Chemie.

Theodore W. Richards, *Temperaturkontrolle bei analytisch-chemischen Arbeiten.* Die Einhaltung konstanter Temp. ist bei zahlreichen analytischen Methoden von größter Wichtigkeit. Vf. macht Angaben über zweckmäßige Thermostaten u. Herst. von Kältemischungen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 910—12. Dezember [September*] 1912. Cambridge. Mass. HARVARD-Univ.) GRIMME.

P. Lebeau und A. Damiens, *Über eine Methode zur Analyse der Gemische von Wasserstoff und gesättigten gasförmigen Kohlenwasserstoffen: Komplexe Gemische.* (Forts. von S. 841.) Um ein Gemisch von Äthan, Propan und Isobutan auf eudiometrischem Wege analysieren zu können, muß man es in 2 Anteile zerlegen, von denen der eine nur Äthan mit etwas Propan u. der zweite nur Isobutan mit dem Rest des Propans enthält. Unter Berücksichtigung der Dampfspannungen der verflüssigten KW-stoffe läßt sich dieses Ziel erreichen, wenn man das Gasgemisch auf eine Temp. unterhalb -120° abkühlt. — Die Ggw. von normalem Butan gibt sich durch eudiometrische Verbrennungen nicht, wohl aber durch geeignetes Fraktionieren der letzten Anteile zu erkennen. — In den Fällen, wo die gasförmigen KW-stoffe mit den Dämpfen fl. KW-stoffe oder mit diesen selbst gemischt sind, trennt man zuerst bei -78° alle gasförmigen KW-stoffe zusammen mit einer geringen Menge der Dämpfe der fl. KW-stoffe ab. Bei -100° besitzen die Pentane keine merkliche Dampfspannung mehr, so daß man die gasförmigen KW-stoffe isolieren kann. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 325—27. [27/1.*]) DÜSTERBEHN.

J. W. de Waal, *Die Gärprobe von Eijkman und deren Abänderung durch Bulir.* Auf Grund seiner Erfahrungen kann Vf. die EIJKMANSche Gärprobe zur Unters. von Trinkwasser empfehlen, wenn es sich um die regelmäßige Kontrolle eines Trinkwassers von bekannten Eigenschaften handelt. Zur Unters. gänzlich unbekannter Wassermuster eignet sich die Probe weniger. Die BULIRSche Abänderung kann als eine Verbesserung nicht betrachtet werden. (Pharmaceutisch Weekblad 50. 110—20. 25/1. Culemborg.) HENLE.

H. Noll, *Verwendung des Phenolphthaleins und der Rosolsäure zur Bestimmung der freien Kohlensäure im Wasser*. Nach einer Besprechung der vom Vf. und von TILLMANS und HEUBLEIN (Gesundheits-Ing. 35. 669 und Ztschr. f. Unters. Nahrsgs- u. Genußmittel 24. 429; C. 1912. II. 1395 und 1750) gewonnenen Ergebnisse gibt Vf. die Ergebnisse seiner Verss. über die Verwendung der *Rosolsäure* als Indicator für CO_2 -Bestst. an, die die Ergebnisse von TILLMANS und HEUBLEIN (l. c.) bestätigen, nach denen die Rosolsäure als Indicator für die quantitative Best. der freien CO_2 in W. nicht geeignet ist. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 85—87. 7/2. 1913. [2/12. 1912.] Hamburg. Staatl. Hyg. Inst. [Direktor: DUNBAR. Abt.-Vorst.: KISTER.])
RÜHLE.

Wilhelm Siegmund, *Hydrosulfit in der Maßanalyse*. I. Mitteilung. Die große Reduktionskraft des Hydrosulfits läßt es als besonders geeignet zur Titerflüssigkeit erscheinen, wenn man die durch die leichte Zersetzlichkeit der Lsg. bedingten Übelstände durch haltbarmachende Zusätze behebt. Während die Reduktion von Ferriammoniumsulfat durch Formaldehydhydrosulfit selbst beim Erwärmen zu träg verläuft, und man auch bei Verwendung von Ameisensäure und Bisulfit keine brauchbaren Resultate erhält, läßt sich durch Zusatz von Aceton und Ammoniak eine als Titerflüssigkeit gut geeignete Hydrosulfitlsg. erhalten, die unter gewissen Vorsichtsmaßregeln genügend haltbar ist und quantitativ reduziert. Die beste Zus. ist: 1 l W., 10 g *Hydrosulfit konz. Pulver* (B. A. S. F.), 15 cem Aceton und 35 cem Ammoniak (D. 0,91). Man bedeckt die Lsg. im Aufbewahrungsgefäß mit Paraffinöl, in der Bürette mit Toluol und titriert im Kohlensäurestrom. Der Titer wird mit einer Ferriammoniakalaunlsg. oder besser einer Lsg. von MOHR'schem Doppelsalz, das man unter Zusatz von H_2SO_4 mit $\frac{1}{10}$ -n. Kaliumpermanganatlösung oxydiert, gestellt. Die Titration erfolgt unter Zusatz einiger Tropfen Rhodan-ammoniumlsg. in der Kälte, wobei das entstehende Bisulfit, bezw. die schweflige S. ohne Einw. auf das Ferrisalz ist; schon bei schwachem Erwärmen erhält man indes zu niedrige Resultate. Das Zufließenlassen der Hydrosulfitlsg. muß langsam in Absätzen unter häufigem Umschütteln geschehen, um ihr Zeit zur Einwirkung zu lassen.

Zur Feststellung des quantitativen Verlaufes der Rk. dienen reine Azo-, Nitro- und Triphenylmethanfarbstoffe. Bei *Azofarbstoffen*, die mit wenig Ausnahmen glatt in die Komponenten gespalten werden, verwendet man 25,50 oder 100 cem einer Lsg. von 2 g im l, setzt pro 50 cem Farblsg. 10 cem einer 20%ig. Weinsäurelsg. zu, kocht einige Minuten zur Vertreibung der gelösten Luft u. titriert im Kohlensäurestrom bei 70—80°. Verwendet wurden Orange GR X u. G, Krystallponceau 6B, Echtscharlach P X, Echtponceau B und Baumwollscharlach extra. — Die Nitrogruppe wird durch Hydrosulfit zu NH_2 reduziert; die Reduktion der *Nitrofarbstoffe* erfolgt indes nicht so rasch wie bei den Azofarbstoffen, und es ist hier besonders auf ein langsames Zusetzen der Titerflüssigkeit zu sehen. Der nicht sehr scharfe Umschlag läßt sich gut erkennen, wenn man gegen Ende der Titration, welches sich durch Übergang der gelben Farbe in Rot zu erkennen gibt, 0,5 cem einer Indigolsg. zusetzt; im übrigen erfolgt die Titration wie bei den Azofarbstoffen. Untersucht wurden Martiusgelb u. Naphtholgelb S. — Die *Triphenylmethanfarbstoffe* werden durch Hydrosulfit in ihre farblosen Leukoverbb. verwandelt. Man titriert unter Zusatz von 25 cem einer 20%ig. Seignettesalzlsg. u. 1 cem verd. HCl zu 50 cem Farbstofflsg. 2 : 1000. Verwendet wurden Malachitgrün, Parafuchsin und Krystallviolett. (Monatshefte f. Chemie 33. 1431—45. 2/12. [11/7.*] 1912. Wien. Lab. f. chem. Technologie organ. Stoffe.)
HÖHN.

L. E. Walburn, *Über die Verwendung von Rotkohlauszug als Indicator bei der colorimetrischen Messung der Wasserstoffionenkonzentration*. Der durch Alkohol-

extraktion aus Rotkohl erhaltene Farbstoff gibt bei der *colorimetrischen Messung der H-Ionenkonzentration* Werte, die mit den elektrometrisch gefundenen sehr gut übereinstimmen. Der Verwendungsbereich liegt zwischen den H-Ionenkonzentrationen $p_H = \text{ca. } 2,0$ und $p_H = \text{ca. } 4,5$. Der Hauptvorteil des Indicators ist seine sehr gute Verwendbarkeit auch bei Ggw. von genuinen Eiweißkörpern, Acidalbumin etc. Neutralsalze (bis $\frac{1}{2}$ Mol. NaCl), Toluol und Chloroform beeinträchtigen die Genauigkeit der Messung in keiner Weise. (Biochem. Ztschr. 48. 291—96. 5/2. 1913. [24/12. 1912.] Kopenhagen. Statens Seruminst. u. Carlsberg Lab.) RIESSER.

Eug. Collin, *Mikroskopische Untersuchung der Pelze*. Vf. zeigt, daß es sehr wohl möglich ist, durch eine mkr. Unters. festzustellen, ob ein Opossum-, Skunks-, Otter-, Chinchillapelz etc. echt ist, oder ob es sich um ein billiges Surrogat, bezw. um eine Fälschung handelt. (In erster Linie gibt die Form des Markes der struppigen Haare den Ausschlag. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 7. 97—105. 1/2.)

DÜSTERBEHN.

Ferd. Schulz, *Eine Titriermethode zur Bestimmung von Schwefel in Leucht-petroleum*. Als technische Methode kommt nur die Lampenmethode von HEUSLER und ENGLER in Betracht, die Methode von HEMPEL-GRAEFE ist bei der Verbrennung von flüchtigen Ölen nicht ganz verläßlich. Die Lampenmethode von HEUSLER und ENGLER kann noch weiter vereinfacht werden, wenn man die Verbrennungsgase durch eine Lsg. von Wasserstoffsuperoxyd streichen läßt und die gebildete Schwefelsäure gravimetrisch oder titrimetrisch bestimmt. — In das Absorptionsgefäß (ervgl. Fig. 12) werden 30 ccm einer 3%ig. Lsg. von H_2O_2 eingefüllt, mit 30 ccm W. verdünnt und mit $\frac{1}{10}$ -n. NaOH auf Methylorange neutralisiert; vom Petroleum werden 5—6 g (1,3—1,6 g pro Stde.) verbrannt. Durch einen starken Luftstrom wird rußfreie Verbrennung erzielt, ohne daß die Absorption unvollkommen würde. Die Best. der SO_2 in der Verbrennungsluft geschieht in einem parallel angeordneten Blindvers. Nach dem Zurückwiegen der Lampe wird etwas Methylorange zugesetzt u. der Inhalt des Gefäßes durch Tubus T mit $\frac{1}{10}$ -n. NaOH titriert. — Soll der Einfluß von Stickoxyden eliminiert werden, so wird nach MILBAUER zur Absorption das schwefelsäurefreie Hyperol verwendet. — Kraluper Petroleum Löwe enthält 0,077%, Exportpetroleum 0,056%, Fraktion 135—300° von Boryslawer Rohöl 0,056% Sewefel. (Petroleum 8. 585—86. 5/2. Prag.)

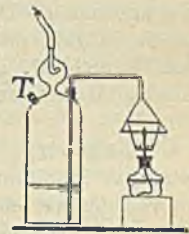


Fig. 12.

BLOCH.

J. Pieraerts, *Beitrag zum Studium der Farbenreaktionen der Chlorate*. Vf. hat die Rk. von LAFITTE (Annales de la science agronomique 8. II. 225) nachgeprüft. Danach fügt man zu einer Lsg. eines Chlorats einen gleichen Raumteil einer 2,5%ig. wss. Lsg. von Anilin u. rauchender HCl; hierbei entsteht, selbst bei Ggw. von Spuren von Chloraten, eine rotviolette, in Blau übergehende Färbung. Vf. führt die Rk. derart aus, daß er zu 1 ccm der Chloratlg. (1%ig) 5 ccm der 2,5%ig. wss. Anilinlg. und 6 ccm rauchende HCl hinzugibt. Als Grenze für die Empfindlichkeit der Rk. kann eine Konzentration 1 : 1000 angesehen werden. Nach 2 Min. geht die tiefblaue Färbung in Blauschwarz über; nach $\frac{1}{4}$ Stde. hat die Fl. weinrote Färbung angenommen, u. es haben sich grüne Flocken abgeschieden. Wesentlich empfindlicher kann die Rk. gemacht werden (0,5 : 1000) durch Verwendung einer alkoh. Anilinlg. (20 ccm Anilin u. 100 ccm A. [94%ig] mit W. auf 200 ccm aufgefüllt). Auch kann die Reaktionsfl. mit Chlf., Ä. oder Amylalkohol, auch nach Neutralisieren mit KOH im Überschuß, ausgeschüttelt werden; dabei geht der

Farbstoff vollkommen in Chlf., Ä. oder Amylalkohol über und hält sich mehrere Tage unverändert. Bei Ggw. von Jodaten versagt die Rk., da diese ähnliche Färbungen geben. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 30. 401—6. Jan. 1913. [Dez. 1912]; Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 104—9. 5/2. Lab. de recherches chimiques du Musée du Congo belge.) RÜHLE.

E. Carpiaux, *Eine Fehlerquelle bei der Methode Kjeldahl-Gunning*. Bei der N-Bestimmung in organischen Substanzen nach KJELDAHL-GUNNING unter Verwendung von $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4$ darf der K_2SO_4 -Zusatz nicht zu groß sein, da andernfalls N-Verlust statthat. (Bull. Soc. Chim. Belgique 27. 13—14. Januar. Gembloux.) HENLE.

Maurice Canet, *Die Bestimmung der Salpetersäure nach der Methode von Schlösing*. Bei der in der gebräuchlichen Weise ausgeführten volumetrischen Best. der Salpetersäure erhält man stets zu hohe Resultate. Es beruht dies darauf, daß durch den Kautschukstopfen, welcher das luftleer zu machende Gefäß verschließt, Luft hindurchdiffundiert und sich dem zu messenden NO beimengt. (Bull. Soc. Chim. Belgique 27. 10—12. Januar. Mons.) HENLE.

Ellwood B. Spear und **Samuel S. Strahan**, *Die Bestimmung von Zink durch Elektrolyse*. Die Vf. haben die KEMMERERSche elektrolytische Zinkbestimmungsmethode (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 2. 375; C. 1910. II. 1780) insofern modifiziert, daß sie die ZnSO_4 -Lsg. 5 Min. vor Abbruch der Elektrolyse abkühlen und an Stelle des großen Überschusses von KOH (25 g pro Best.) nur 12,0 g anwenden. Die erhaltenen Resultate sind sehr gut. Gearbeitet wurde mit einer durch Bild erläuterten Nickeldrahtnetzkatode. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 889—91. Dezember [September*] 1912. Boston. Anorgan.-chem. Lab. des technolog. MASSACHUSETTS Inst.) GRIMME.

E. Meimberg, *Bestimmung der Tantalsäure und Niobsäure in Tantaliten, Columbiten, Yttrotantaliten, Fergusoniten, und colorimetrische Niobbestimmung*. Es kann von den verschiedenen hierzu vorgeschlagenen Verff. nur die Trennung über das bei Ggw. von viel HF ll. K_2NbF_7 und wl. K_2TaF_7 Anspruch auf hinlängliche Genauigkeit (etwa 0,5% bei sorgfältigem Arbeiten) erheben. Vf. gibt eine genaue Beschreibung des Verf. (vgl. Original). Die Gallusgerbsäurerk. auf Niobsäure liefert völlig unzulängliche Ergebnisse; an deren Stelle benutzt Vf. die Eigenschaft der Niobate, beim Behandeln mit Zn u. HCl zu niedrigen, gefärbten Oxydationsstufen reduziert zu werden, während die Verbb. der Tantalsäure unverändert bleiben. Besonders geeignet hierzu sind die Fluoridverbb. des Nb, die zunächst zu blau, dann braun bis schwarz gefärbten Oxydationsstufen reduziert werden. Diese Färbung ist selbst in einem Tantalsalz, das nur 0,1% Nb enthält, noch deutlich zu erkennen. Läßt man das Tantalsalz vorher auskristallisieren u. hält Nb mit HCl in Lsg., so ist das Nb schnell und sicher bis zu 0,01—0,005% colorimetrisch zu ermitteln.

Das mit Winzer ausgearbeitete Verf. zur Best. des Nb ist folgendes: Je nach dem qualitativen Befund löst man 1—10 g K_2TaF_7 mit etwas HF in verd. HCl und engt ein, bis sich K_2TaF_7 abscheidet; nach dem Erkalten filtriert man und wäscht mit etwas k., HF-haltigem W. nach. Das Filtrat, das das K_2NbF_7 neben wenig Tantalsalz enthält, verdampft man auf dem Sandbade zur Trockne und löst den Rückstand in konz. HCl. Die Lsg. wird mit etwas W. in ein Colorimeter gespült, mit konz. HCl zur Marke aufgefüllt u. mit Zn reduziert; dies ist in etwa $\frac{1}{4}$ Stde. geschehen; ein Zinkrückstand ist zu vermeiden. Die Vergleichslsgg. sind aus reinem K_2TaF_7 , das bekannte Zusätze von K_2NbF_7 enthält, in gleicher Weise wie

oben beschrieben, herzustellen; sie sind stets frisch zu bereiten und sollen, ebenso wie die zu untersuchenden Lsgg., nicht mehr als 0,1% Nb enthalten. Durch einen Vorvers. kann man bei einiger Übung bald auf den ungefähren Gehalt an Nb schließen. Bei einem Präparat bis zu 0,1% Nb nimmt man am besten 10 g Substanz, dampft sie mit 60 g W., 25 g HCl u. 15 g HF bis auf etwa 40 ccm ein und nimmt das zur Trockne verdampfte Filtrat mit etwa 10 ccm HCl auf. Für technische Analysen empfiehlt sich, eine Farbenskala für 0,1—0,01% auf Papier zu fixieren, für genauere Analysen, durch Wechseln der anzuwendenden Substanzmenge gleichen Farbenton zu erreichen, nicht durch Verdünnen bis zum Farbenton der Vergleichslsg. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 83—85. 7/2. 1913. [7/12. 1912].) RÜHLE.

H. J. B. Bawllins, *Bemerkungen zur direkten volumetrischen Bestimmung des Zinnes*. Geprüft wurden folgende 3 Verfahren: 1. Titration mit FeCl_3 , im Überschusse und Zurücktitrieren mit TiCl_3 , (NH_4CNS als Indicator), 2. Titration mit FeCl_3 , allein (Cu_2J_2 u. Stärke als Indicator), und 3. Titration mit Jod. Zur Darst. der SnCl_2 -Lsg. ist unbedingt völliger Ausschluß von Luft erforderlich. Zu dem Zwecke bringt man etwa 1 g dünn ausgewalztes Zinn mit etwa 3 g guter weißer Kreide in eine Flasche von 250—300 ccm Inhalt; die Flasche ist mit 2 Tubus versehen, deren einer (von 0,8 cm Durchmesser und etwa 2,5 cm in die Flasche hineinragend) sich nach außen trichterartig erweitert und zur Aufnahme der Säure und der oxydierenden Fl. dient; der andere, engere Tubus dient zur Herst. einer Verb. mittels Gummischlauchs und Glasrohr nach dem trichterartigen Tubus einer zweiten gleichen Flasche. Auf diese Weise wird eine Reihe solcher Flaschen miteinander verbunden und aus ihnen die Luft durch Hindurchleiten eines Stromes von CO_2 vertrieben. Zur Herst. der Lsg. wird die Verb. der Flaschen nacheinander gelöst, 50 ccm konz. HCl eingeführt, die Verb. wieder hergestellt, und CO_2 hindurchgeleitet, bis Lsg. in der Kälte eingetreten ist. Soll titriert werden, so löst man die Verb. und führt durch den trichterartigen Tubus die oxydierende Fl. ein. Die Verss., von denen Vf. verschiedene anführt, zeigen, daß, wenn das Lösen des Sn mit Sorgfalt geschieht, das Sn als SnCl_2 in Lsg. erhalten wird, und daß, wenn die FeCl_3 - und Jodlsg. gegen reines Sn eingestellt werden, Ergebnisse von technisch genügender Genauigkeit erhalten werden. Die Versuche wurden mit Sn, das nur Spuren von Sb enthielt, ausgeführt. Größere Mengen von Sb würden zu höheren Werten von Sn führen. (Chem. News 107. 53—55. 31/1. 1913. [19/12.* 1912].) RÜHLE.

W. Simmermacher, *Zur Bestimmung der citronensäurelöslichen Phosphorsäure in Thomasmehlen*. Das von POPP angegebene Verf. (vgl. FUCHS und WAGNER, Chem.-Ztg. 36. 1037; C. 1912. II. 1399) ist vom Vf. 1907 völlig unabhängig gefunden worden. In Ergänzung der bereits vorliegenden Mitteilungen über dieses Verf. gibt Vf. einige Ausführungen über dessen Entwicklung. (Chem.-Ztg. 37. 145 bis 146. 4/2.) RÜHLE.

Georg Cohn, *Die Verwendung organischer Reagenzien in der anorganischen Analyse*. Eine umfassende Literaturzusammenstellung über die Verwendung organischer Reagenzien in der anorganischen Analyse als Fällungsreagens, Gruppenreagens und Indicator. (Pharm. Zentralhalle 54. 45—56. 16/1. 105—14. 30/1.) GRIMME.

Georg Cohn, *Darstellung organischer Reagenzien*. Mit Bezugnahme auf seine erste Arbeit (vgl. das vorstehende Referat) bringt Vf. eine Zusammenstellung von Vorschriften zur Herst. organischer Reagenzien nach der Literatur. (Pharm. Zentralhalle 54. 163—73. 13/2.) GRIMME.

W. Macadie, *Chemischer Nachweis von Veronalvergiftung*. Der Nachweis von Veronal im Mageninhalt und Harn gelang wie folgt: Der mit HCl angesäuerte Mageninhalt wurde öfters mit Ä. ausgeschüttelt, der Rückstand der äth. Lsg. mit absol. A. ausgezogen und die erhaltene Lsg. zur Trockne verdampft. Lösen in Sodalg., Filtrieren, Ansäuern und Ausäthern. Ätherrückstand in wenig A. lösen und Lsg. in 2 Tle. teilen. Der erste Teil wird mit 5 Tropfen alkoh. NaOH in einem Glühröhrchen verdampft und gegläht. NH₃ entweicht. Die Schmelze entwickelt beim Behandeln mit verd. H₂SO₄ (1 : 7) CO₂. Der Geruch der sauren Lsg. erinnert an Essigsäure und Buttersäure. — Die andere Hälfte der alkoh. Lsg. wird zur Trockne verdampft, der Rückstand in 5 Tropfen W. gel. mit MILLONschen Reagens und HNO₃ versetzt. Es entsteht ein gelatinöser Nd., l. in überschüssiger HNO₃, unl. in überschüssigem MILLONschen Reagens. — Der Harn wurde mit Essigsäure angesäuert, Harnsäure und Farbstoff mit gesättigter CaCl₂ Lsg. ausgefällt, das Filtrat mit HCl angesäuert und ausgeäthert. Nach dem Verdunsten des Ä. krystallisierte das Veronal aus und wurde wie oben identifiziert. (Pharmaceutical Journ. [4] 36. 134. 1/2. London W. C. Royal Free Hospital.) GRIMME.

O. Tunmann, *Kleinere Beiträge zur Pflanzenmikrochemie*. III. Mitteilung. *Der Nachweis der Zimtsäure, besonders in Harzen*. (II. Mitteilung vgl. Pharm. Zentralhalle 53. 1175; C. 1912. II. 1780.) Zimtsäure läßt sich leicht und sicher durch Sublimation unmittelbar aus Harzen und künstlichen Gemischen nachweisen. Bei der Identifizierung der Sublimate ist vor allem auf die Unterscheidung von Benzoesäure und Ferulasäure Rücksicht zu nehmen. Entwickelt sich beim Erwärmen mit KMnO₄ Benzaldehydgeruch, so ist Ferulasäure ausgeschlossen. Benzoesäurekrystalle erscheinen bei gekreuzten Nikols nur grau, löschen nicht vollständig aus und sind selten gut ausgebildet. Zimtsäure und ihre Ester leuchten prächtig auf, besitzen schiefe Auslöschung und sind vorzüglich entwickelt. Benzoesäure verflüchtigt sich beim Liegen an der Luft in einigen Tagen. Auf Zusatz von AgNO₃ löst sich Zimtsäure auf, Benzoesäure bildet lebhaft polarisierende Krystalle des Ag-Salzes. Br-Dämpfe verwandeln die Zimtsäure zunächst in braungelbe Tropfen, Benzoesäure bleibt farblos. Fügt man nach 1/2-std. Einw. des Br etwas CS₂ hinzu und läßt unter dem Deckglase liegen, so krystallisiert Dibromzimtsäure in büschelförmig angeordneten Blättern. (Pharm. Zentralhalle 54. 133—36. 6/2. Bern.) GRIMME.

Paul Beyersdorfer, *Zur Bestimmung der Zuckerarten nach Kjeldahl-Bertrand*. Von den Methoden zur Best. der Maltose liefert die von KJELDAHL genauere Werte, ist aber umständlicher als die maßanalytische von BERTRAND. Man erhält ebenso genaue Werte, kann aber rascher arbeiten als bei der KJELDAHLschen Methode, wenn man diese Methode mit der von BERTRAND kombiniert, indem man das durch Reduktion nach KJELDAHL gebildete Cu₂O mit Ferrisulfat umsetzt und die gebildete Menge Ferrosalz mit KMnO₄-Lsg. titriert. Für die so ermittelten Cu-Mengen entnimmt man der KJELDAHLschen Tabelle den entsprechenden Wert für den Zucker. — Nach KJELDAHL kann man zwei verschiedene Zuckerarten quantitativ nebeneinander bestimmen, indem man das Reduktionsvermögen verschiedener Mengen der Zuckerlsg. gegen verschiedene Mengen FEHLINGScher Lsg. feststellt. Nach den theoretischen Erwägungen und praktischen Verss. des Vf. ist eine solche Best. aber unmöglich. Das Reduktionsvermögen ist keine exakt additive Eigenschaft im Sinne des von KJELDAHL angeführten Beispiels, u. die Lsg. eines Gemisches verschiedener Zuckerarten verhält sich gegen verschiedene Mengen FEHLINGScher Lsg. nicht wie die Lsg. nur eines Zuckers. Auf dieses Verhalten gründet Vf. ein Verf. zum *qualitativen Nachweis zweier Zuckerarten nebeneinander*: Erhält man mit dem gleichen Volumen der Lsg. der zu untersuchenden Substanz

verschiedene Werte für das Reduktionsvermögen bei Anwendung verschiedener Mengen FEHLINGScher Lsg., so hat man es mit einer Lsg. mehrerer reduzierender Substanzen zu tun. — Aus dem optischen Drehungsvermögen und der Trockensubstanz einer Lsg., die nur 2 Zuckerarten enthält, lassen sich die Mengen jedes Zuckers annähernd bestimmen. Das geht aber nicht mehr, wenn noch ein dritter inaktiver Körper zugegen ist. In diesem Falle bestimmt Vf. statt der Trockensubstanzmenge das Reduktionsvermögen der Lsg., die aber höchstens 1% reduzierender Substanz enthalten darf.

Die Inversion des Bierextraktes führt Vf. nicht mit HCl, sondern durch 5-stündiges Erhitzen mit H_2SO_4 (1:3) aus, da letztere sich leicht mit $BaCO_3$ entfernen läßt. Das so erhaltene Hydrolyseprodukt läßt sich leicht vergären. Das $BaCO_3$ wirkt übrigens, vielleicht infolge alkal. Rk., auf Dextrose ein, was sich bei Best. der Drehung des invertierten Extraktes bemerkbar machen kann. — Der vergärbare Zucker in Würze und Bier läßt sich nach den Versuchen des Vfs. wegen experimenteller Schwierigkeiten nicht mittels der bei der Gärung entstandenen Kohlensäure bestimmen. Er wurde von ihm durch Best. des Extraktes (pyknometrisch) vor und nach der Gärung ermittelt. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 35. 556—59. 7/12. 569—72. 14/12. 582—85. 21/12. 1912. München. Gärungchem. Lab. d. techn. Hochschule.)

KEMPE.

L. Grimbart, *Bestimmung der reduzierenden Zucker nach der Methode von Lehmann*. In folgender Weise abgeändert, gibt die LEHMANNsche Methode (Pharm. Post 30. 331; C. 97. II. 233) dieselben genauen Resultate, wie das Verf. von BERTRAND (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 1285; C. 1907. I. 763). Man bestimmt zunächst ein für allemal den Kupfergehalt der BERTRANDSchen Kupferlsg. Je 20 ccm der Lsg. A und B mischt man in einem 200 ccm-Kolben, füllt mit W. bis zur Marke auf, mißt 50 ccm dieser Fl. ab, gibt 8 ccm 50%ig. H_2SO_4 (Vol.-%) und 10 ccm 20%ig. KJ-Lsg. hinzu, läßt nach einigen Minuten 10 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Natriumhyposulfitlsg. zufließen und titriert den Überschuß an letzterer mit $\frac{1}{10}$ -n. Jodlsg. in Ggw. von Stärkelsg. zurück. Bezeichnet man mit n die Anzahl ccm Jodlsg., die bei dieser Titration verbraucht wurden, so ergibt sich die in den 50 ccm verd. Kupferlsg. enthaltene Kupfermenge aus $p = (10 - n) \times 0,00635$ und die in den 20 ccm der BERTRANDSchen Kupferlsg. A enthaltene Kupfermenge aus $p \times 4$. Zur Best. des Zuckers verfährt man genau nach der von BERTRAND gegebenen Vorschrift. Je 20 ccm der BERTRANDSchen Kupferlsg. A und B gibt man in einen Kolben, setzt ein bestimmtes Volumen der betreffenden Zuckerlsg., welches weniger als 100 mg reduzierenden Zucker enthält, hinzu, verd. event. auf 60 ccm, erhitzt 3 Min. lang zum Sieden, gießt die Fl. in einen 200 ccm-Kolben, spült mehrmals mit abgekochtem W. nach, kühlt 5 Min. in fließendem W. ab, füllt auf 200 ccm auf, filtriert und titriert 50 ccm des Filtrats in der oben angegebenen Weise. Die Differenz zwischen den beiden Bestst. gibt die Kupfermenge an, welche durch den Zucker reduziert worden ist. Man rechnet diese Menge mit Hilfe der BERTRANDSchen Tabelle auf Zucker um. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 7. 105—9. 1/2.; Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 117—20. 5/2.)

DÜSTERBEHN.

Franz Herles, *Bestimmung des Reinheitsquotienten des Rübensaftes in der Digestionslösung*. (Vortrag auf dem VIII. Internat. Kongreß f. angew. Chem. 1912 in New York.) Vf. verwendet hierzu die ungeklärte, durch die k. Wasserdigestion des mittels der HERLESSchen Breipresse erzielten Breies gewonnene Digestionslsg. Diese Lsg. eignet sich auch zur Best. des Reinheitsquotienten mittels des STANĚKschen refraktometrischen Verf.; außerdem wird empfohlen, wie folgt zu verfahren: die 2n-fache Menge Rübenbreies wird in einem geeigneten verschließbaren Ge-

fäße mit 354 ccm W. geschüttelt und filtriert. In 50 oder 100 ccm des Filtrats wird mit dem HERLESSchen Pipettenpyknometer oder dem Pyknometer von KOVÁŘ die D. bestimmt; zur Polarisation wird das Pyknometer in den Becher entleert, mit $\frac{1}{10}$ seines Volumens 25%ig. Bleiessigs gemischt, filtriert und polarisiert; den entsprechenden Zuckergehalt ergibt die SCHMITZsche Tabelle. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 37. 253—55. Februar.) RÜHLE.

Karl Urban, *Bemerkungen zu dem Artikel: „Über die Curínsche Verdünnungsmethode“*. Die Ausführungen CURÍNS (S. 746) sind nicht geeignet, die gegen sein Verf. vorzubringenden Einwände zu entkräften (Vf., Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 37. 66; C. 1912. II. 2148). Das deutsche Verf. ist dem CURÍNSchen vorgezogen worden, weil nach ihm genauer gearbeitet werden kann. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 37. 256—60. Februar. PEČEK.) RÜHLE.

J. B. N. van Kregten, *Über den Nachweis von Alaun im Brot*. Hierzu eignet sich eine Lsg. von ca. 0,05 g Alizarin in 100 ccm $\frac{1}{100}$ -n. NaOH. Befeuchtet man Brotscheiben mit dieser Lsg., so geht die violette Farbe der letzteren bei Ggw. von Alaun allmählich in Rot über, wogegen bei Abwesenheit von Alaun lediglich eine braune Farbe resultiert. (Chemisch Weekblad 10. 58—60. 18/1. Rotterdam.) HENLE.

Carlo Martini, *Über den Nachweis von Safran im Backwerk*. Das fein gepulverte Backwerk wird 24 Stdn. mit 70%ig. A. in der Kälte unter öfterem Umschütteln ausgezogen. 50 g des gepulverten Rückstands werden $\frac{1}{4}$ Stde. mit 100 ccm 70%ig. A. unter Rückfluß auf dem Wasserbade gekocht. Nach dem Filtrieren kocht man nochmals mit frischem A. aus, konz. die vereinigten Auszüge und dampft die restierende wss. Lsg. auf dem Wasserbade zur Sirupkonsistenz ab, zieht mit Ä. aus, kocht den Rückstand der äther. Lsg. mit 98%ig. A. und dampft letztere Lsg. ab. Mit dem Rückstand führt man die bekannten Farbenrk. auf Safran mit H_2SO_4 und HNO_3 aus. (Staz. sperim. agrar. ital. 46. 18—24. [November 1912.] Genua. Städt. Untersuchungsamt.) GRIMME.

S. Paraschtschuk, *Biologische Untersuchungsmethode für die Güte der Milch*. Vf. geht von der Tatsache aus, daß gewisse Bakterien nur in bester, frisch gemolkener Milch, die nach dem Melken sofort tiefgekühlt wurde, gedeihen, andere auch in Milch, bei deren Gewinnung und Herstellung weniger sorgfältig verfahren wurde. Solche Bakterien, geordnet in absteigendem Sinne nach ihrer Empfindlichkeit gegen den Zustand der Milch, sind 1. dänische Streptokokken, die in Dänemark zur Herst. trockener Milchsäurekulturen dienen, die ihrerseits bei der Darst. von Exportbutter Verwendung finden. 2. Kleine Diplokokken, gewonnen aus Jaroslauer Sahne, ausgezeichnet dadurch, daß sie bis 8 Monate lang ihre Virulenz behalten und deshalb vom Vf. für trockene Kulturen benutzt werden. 3. GÜNTHERsche Milchsäure Diplokokken. 4. JAROSLAWSches Bakterium *acidi lactis*. 5. Russische Milchsäurestreptokokken. 6. *Bacillus bulgaricus* (METSCHNIKOFF). Vf. verfährt nun derart, daß er eine zu untersuchende Milch sterilisiert und mit 1 bis 2% der Kulturen der genannten Bakterien impft (von jeder Kultur gleichviel). Gute Milch gerinnt dann bei 32—36° nach 5—6 Stdn.; u. Mk. zeigen sich besonders die Bakterien 1—3. Je weniger einwandfrei eine Milch ist, um so größere Zeit wird für ihr Gerinnen gebraucht und um so mehr überwiegen die Bakterien zu 5 und 6. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 42. 65—69. 1/2. Petersburg. Milchw. Unters.-Lab. an der Butterbörse d. K. russ. Landw. Minist.) RÜHLE.

Frank N. Smalley, *Untersuchungen über die Methoden zur Bestimmung der Gesamtfettsäuren in Baumwollsaatöl*. Die besten Resultate werden erhalten, wenn

die auf übliche Weise aus 10 g Öl abgeschiedenen Fettsäuren auf einem Filter gesammelt werden, und hiervon nach dem Trocknen mit 100 ccm Gasolin in der Wärme gelöst werden. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 893—95. Dezember [September*] 1912. Savannah. Georgia.) GRIMME.

Is. Maranne, *Die Analyse der Harns. Nachweis der Eiweißstoffe*. Vf. teilt einen vollständigen Analysengang zum Nachweis der im physiologischen und pathologischen Harn eventuell vorhandenen Eiweißstoffe mit. Benutzt werden nur einfache Reagenzien, wie Essigsäure, HNO_3 , KOH , NH_3 , Kaliumferrocyanid, Ammoniumsulfat, NaCl etc. Wegen der Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 20. 25—35. Januar.) DÜSTERBEHN.

L. Ployart und C. Vallée, *Beitrag zur Kenntnis der Bestimmung der Alkaloide in den Chinapräparaten*. Vf. empfehlen eine Kombination der Methode der belgischen Pharmakopöe mit derjenigen von YVON (Journ. Pharm. et Chim. [6] 16. 153; C. 1902. II. 953. 1271). 7 g zuvor bei 100° getrocknetes Chinarindenpulver übergießt man mit 140 g Chlf. und 10 ccm verd. NH_3 , läßt 3 Stdn. unter häufigem Schütteln stehen, gibt 3 g Tragantpulver und 20 ccm W. hinzu, schüttelt kräftig, läßt eine Stunde stehen und filtriert 100 g Chlf. ab. Man destilliert das Lösungsmittel ab, löst den Rückstand in 5 ccm 95%ig. A., gießt die Lsg. in einen Scheidetrichter, der bereits 15 ccm $\frac{1}{250}$ -n. HCl enthält, spült mit 5 ccm A. und zweimal mit je 25 ccm Ä. nach, schüttelt durch, filtriert die wss. Schicht durch ein angefeuchtetes, glattes Filter ab, wäscht mit 10 ccm W. nach, schüttelt die äth. Schicht nochmals mit 15 ccm $\frac{1}{250}$ -n. HCl aus, gibt auch diesen sauren Auszug auf das Filter, wäscht zweimal mit je 10 ccm W. nach, erwärmt die vereinigten wss. Auszüge auf dem Wasserbade zur Entfernung des gel. Ä., läßt erkalten, verd. auf 100 ccm und bestimmt in 20 ccm der Fl. die Alkaloide durch Silicowolframsäure. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 7. 118—21. 1/2.) DÜSTERBEHN.

P. H. Conradsen, *Apparat und Methode zur Bestimmung des Gehalts an Kohle und Asche in Petroleumleuchtölen*. Das zu untersuchende Öl wird in näher beschriebenen App. (Abbildung s. Original!) überdestilliert, der Rückstand gewogen, versacht und die Asche abermals gewogen. Differenz = Kohle. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 903—5. Dezember [September*] 1912. Franklin, Pa. Galena Signal Oil Company.) GRIMME.

Karl Alpers, *Nachweis von elementarem Phosphor in einer Leiche vier Wochen nach dem Tode*. Vf. konnte im Magendarmkanal einer exhumierten, vor 4 Wochen beerdigten Leiche noch 13,9 mg elementaren Phosphor nachweisen. (Pharmaz. Ztg. 58. 127. 12/2. Tübingen. Hygien. Inst. d. Univ.) GRIMME.

Technische Chemie.

Linn Bradley, *Die elektrische Fällung suspendierter Teilchen nach dem Cottrell-Verfahren*. Bericht über Anwendung des Verf. von COTRELL (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 542; C. 1911. II. 1969) u. über die damit gemachten Erfahrungen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 908—10. Dezember [Sept.*] 1912.) GRIMME.

Friedrich Besig, *Erdröme und Rohrleitungen*. Ein zusammenfassender Bericht über den heutigen Stand unserer Kenntnisse von der Einw. der Erdströme, insbesondere der Rückströme elektrischer Bahnen, auf Gas- und Wasserröhren und

eine Besprechung der Schutzmaßnahmen u. Meßmethoden. (Journ. f. Gasbeleuchtung 56. 49—53. 18/1. 77—81. 25/1. 110—13. 1/2. 130—34. 8/2. Frankfurt a. M.)

LEIMBACH.

Richard Ambronn, *Über die elektrische Leitfähigkeit von Glas und Bergkrystall*. Untersucht wurde die Abhängigkeit des Widerstandes der Gläser von der Temp. und Zus. und desjenigen des Bergkrystalles von der kristallographischen Orientierung. Da unpolarisierbare Elektroden, die der elektrolytische Charakter der Leitung bei Gleichstrom erforderlich gemacht hätte, nicht aufzufinden waren, so wurden polarisierbare Elektroden aus Pt angewandt, die in das Glas eingebrannt waren, und gleichzeitig mit alternierendem Gleichstrom gearbeitet. Die planparallelen Platten von 2—3 mm Dicke und etwa 20 mm Durchmesser wurden an den Endflächen platinirt und mit zwischengelegten Pt-Scheiben zwischen dicke Kupferklötze gespannt, die an den Enden langer Stahlrohre befestigt waren. Diese ragten aus einem 30 cm langen elektrischen Ofen hervor. Bei Na-Ca-Gläsern ließ sich der Widerstand als Funktion der Na-Konzentration c und der absol. Temp. ϑ durch die Formel darstellen: $W = \frac{R}{c - K} e^{[B_0 - \lambda(c - K)]/\vartheta}$. Der Einfluß des Kalkgehaltes auf die 4 Konstanten R , K , B_0 , λ ist noch nicht näher untersucht. Aus Messungen an Konzentrationsketten aus verschiedenen Platten schließt Vf., daß die Leitfähigkeitsunterschiede fast allein durch die Verschiedenheit der Ionenkonzentrationen bedingt sind, nicht durch die Beweglichkeit. Bei Bergkrystall ist der Widerstand eine deutliche Funktion der Kommutierungsdauer τ von der Form:

$$W = W_0 + a\sqrt{\tau}.$$

Der Widerstand für unendlich schnelle Kommutierung ist gegeben durch:

$$W_0 = A' e^{B'(\vartheta - C)}.$$

Bezüglich des Einflusses der Orientierung des Krystalles wurde gefunden, daß die Elektrizitätsleitung allein streng parallel der Hauptachse möglich ist, indem die sie vermittelnden Na-Ionen sich in den Zwischenräumen zwischen den regelmäßig angeordneten Quarzmolekülen gerade und parallel der Achse fortbewegen können, was durch die Gestalt der Elementarbereiche des Bergkrystalles als dreiseitige gerade Prismen plausibel erscheint. (Physikal. Ztschr. 14. 112—18. 1/2. 1913. [11/12. 1912.] Göttingen. Theor. Physikal. Inst. d. Univ.)

В.К.

D. Sidersky, *Optische Reinheit der Zuckererzeugnisse*. Vf. bezeichnet als „optische Reinheit“ den Quotienten, der sich durch polarimetrische Zuckerbest. und refraktometrische Best. der Trockensubstanz ergibt. Diese optische Reinheit nähert sich sehr der wirklichen, selbst bei Endmelassen. Über den Zusammenhang zwischen Zuckergehalt und Brechungsindex liegen bereits Tabellen von TOLMAN und SMITH (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 1476; C. 1906. II. 1869) und von HUGH-MAIN (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1907. 1008; C. 1908. I. 180) vor, die sich auf die Temp. von 20° beziehen, sowie eine Tabelle bezogen auf 28° und für Verwendung in tropischen Gegenden berechnet, von PRINSEN-GEERLIGS (Archief voor de Javasukkerindustrie 1907. No. 12. 121; C. 1908. I. 1427). Die Genauigkeit dieser Tabellen ist neuerdings von SCHÖNROCK (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1911. 421; C. 1911. I. 1764) bestätigt gefunden worden. Vf. hat aus den Tabellen von SCHÖNROCK und von TOLMAN und SMITH eine neue Tabelle berechnet, die angegeben wird, und die den bei den Temp. von 15—30° abgelesenen Refraktionen entsprechenden Zuckergehalte unmittelbar, also ohne Umrechnung entnehmen läßt. Wegen der zur Best. des Brechungsindex brauchbaren Instrumente u. ihrer Handhabung verweist Vf. u. a. auf sein Buch *La Réfractométrie et ses applications*

pratiques, Paris 1909, GAUTHIER-VILLARS et MASSON; C. 1910. I. 316. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre et Dist. 30. 390—95. Januar.) RÜHLE.

L. Brancourt, *Über die natürliche Alkalinität der Säfte. Einfluß der Art der Extraktion und der Saturierung auf die Beständigkeit oder Abnahme der Alkalinität.* (Vgl. S. 472.) Vf. bespricht die verschiedenartigen Ursachen, die auf die Alkalinität der Säfte der Zuckerfabriken von Einfluß sind. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre et Dist. 30. 396—401. Januar.) RÜHLE.

K. Andrlík und Vl. Staněk, *Über die Saturation in chemischer Beziehung.* Als Maßstab für den Saturationseffekt benutzte ANDRLÍK die Menge der aus den Säften ausgeschiedenen und im Saturationsschlamm enthaltenen Substanzen, ein Vorgang, der von CLAASSEN als richtig anerkannt wurde. Vf. sind jedoch auf Grund von Verss., deren Ergebnisse mit vorliegendem bekannt gegeben werden, zu der Ansicht gekommen, daß auch die auf bisherige Art ermittelte Zus. des Saturationsschlammes keine sichere Grundlage für die Feststellung des Saturationseffektes gibt, weil die Best. der organischen Substanzen u. des W. im Saturationsschlamm nicht ausreichend richtig ist. Vf. haben deshalb durch neue Verss. zu ermitteln versucht: 1. welche Veränderungen der ursprünglichen Polarisation des Diffusionsaftes sich nach der 3fachen Saturation nachweisen lassen, u. 2. welche Ergebnisse die 3fache Saturation im Hinblick auf die Reinheit und Zus. der Säfte bei verschiedener Kalkzugabe liefert, 3. welche Wrkg. der 3fachen Saturation bei verschiedener Kalkgabe sich ergibt, wenn sie aus der Menge u. Zus. des Saturationsschlammes bestimmt wird.

Zu den Verss., auf die im einzelnen nicht eingegangen werden kann, dienten Diffusionssäfte aus der Kampagne 1910, die in nahe bei Prag gelegenen Fabriken erzeugt u. schnellstens nach dem Laboratorium befördert worden waren. Die Ergebnisse der ausgedehnten Verss. sind: 1. Verschiedene Säfte büßen ungleich an Polarisation ein, und es hängt die Höhe dieser Einbuße wahrscheinlich von der Menge des bei der Saturation verwendeten Kalkes ab. — 2. Von 1,5% auf 3% erhöhte Kalkgaben machen sich nur bei manchen Säften, namentlich solchen von niedrigerer Reinheit (unter 88), durch eine Steigerung des wirklichen Reinheitsquotienten geltend; die größere Reinigung tritt auch in einer Erniedrigung der Aschen- u. N-Menge u. der Färbung des saturierten Saftes zutage. — 3. Die Bewertung des Saturationseffektes aus der in üblicher Weise ermittelten Zus. des Saturationsschlammes und dessen Menge ergab, daß bei höherer Kalkgabe der Schlamm mehr organische Substanzen enthielt; eine Erhöhung der Kalkgabe von 1,5 auf 3,0% bewirkte im Durchschnitt eine um 0,25% des Gewichtes des Diffusionsaftes höhere Beseitigung der organischen Substanzen. — 4. Wie sich aus Elementaranalysen des Saturationsschlammes ergibt, liefert die übliche Best. der organischen Substanzen — aus dem Unterschiede zu 100 — zu hohe Zahlen, die zu falschen Werten für den Saturationseffekt führen. Die Erhöhung der Kalkzugabe von 1,5 auf 3,0% des Saftgewichtes bewirkt nach den Ergebnissen der Elementaranalyse nur etwa eine um 0,1% ausgiebigere Fällung, also eine entsprechend geringere Steigerung des Saturationseffektes. Es liegt dies an im Schlamm enthaltenem, chemisch gebundenem und bei 105° nicht austreibbarem W., das bei der bisher üblichen Schlammanalyse mit als organische Substanz bestimmt wird. Die Ggw. solchen W. wurde durch Elementaranalyse von Fabriksaturationsschlammproben u. die Analyse im Laboratorium hergestellten Schlammes erwiesen. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 37. 231—53. Februar. Prag. Vers.-Stat. f. Zuckerindustrie.) RÜHLE.

Rüdiger, *Spiritus aus Mohwablüten.* Die Mohwablüten (Blüten von *Bassia latifolia*) bilden das Rohmaterial, aus dem in Indien die Hauptmenge des von den Eingeborenen konsumierten Trinkbranntweins hergestellt wird. Eine vom Vf. untersuchte Probe enthielt 70,8% Zucker (als Dextrose), 11,3% W., 2,57% Mineralstoffe, 7,25% Rohprotein, 1,72% Rohfaser. Aus 100 g der gedämpften Blüten ließen sich durch Vergärung bis 40 ccm absol. A. gewinnen. Der Sprit aus Mohwablüten hat einen unangenehmen Geschmack und Geruch, der sich aber zum Teil durch Behandlung mit Permanganat beseitigen läßt. (Ztschr. f. Spiritusindustrie 36. 37. 23/1.; Dtsch. Essigind. 17. 37. 24/1. Brennereitechn. Inst. d. Akad. Weihenstephan.)

KEMPE.

Alfred Stange, *Beiträge zur Stickstofffrage im Brauereibetrieb.* Um ein zusammenhängendes Bild über die *Stickstoffverhältnisse im Werdegang der Biere* zu gewinnen, wurden 2 in ihrem N-Gehalt extrem verschiedene Gersten verarbeitet. Als wichtigstes Resultat ergab sich, daß es möglich ist, auch aus sehr proteinreichen Gersten, wie sie im Osten Rußlands häufig verarbeitet werden müssen, sogar unter Anwendung von Kurzmalz, tadellose Biere zu erzeugen. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 36. 6—9. 4/1. 17—20. 11/1. 1913. [13/9. 1912.] Moskau. Lab. d. Trochorny-Brauerei.)

KEMPE.

Ed. Moufang, *Zur Frage der Wirkung eines reduzierten Säuregrades beim Maischprozeß.* Die Reduktion des Säuregrades während des Maischprozesses durch Zugabe von Alkali- oder Erdalkalicarbonaten beeinflußt die Zus. der Würze erheblich. Besonders erleiden die Eiweißstoffe Veränderungen. Alkalicarbonate wirken stärker als Erdalkalicarbonate. (Wehschr. f. Brauerei 29. 721—23. 28/12. 1912. Kirn a. N.)

KEMPE.

Ed. Moufang, *Über die Wirkung verschiedenartiger Brauwässer.* (Eine vergleichende Studie.) Die Verss. mit künstlich hergestellten Wässern verschiedener Zus. zeigten typische Unterschiede der Wrkg. der einzelnen Wässer in den verschiedenen Stadien der Bierbereitung. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 36. 29—33. 18/1. 1913. [Mai 1912.] Kirn a. N.)

KEMPE.

W. Rochlitzer, *Weitere Erfahrungen mit Brauwasserentcarbonisierung.* (Vgl. Ztschr. f. ges. Brauwesen 34. 574; C. 1912. I. 169.) Vf. erörtert die Vorteile, die eine Entcarbonisierung des W. für Brauereien mit hartem oder mittelhartem Brauwasser bietet, und führt günstige Erfahrungen darüber aus der Praxis an. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 36. 9—13. 4/1.)

KEMPE.

O. Neumann, *Der Einfluß des Reifestadiums auf Schwere und Brauqualität des Hopfens.* Nach den vom Vf. ausgeführten Unterss. nehmen die wertvollen Hopfenbestandteile, Harz- und Bitterstoffe, während der ganzen Reifeperiode zu, so daß ein ausgereifter Hopfen einem zu früh gepflückten vorzuziehen ist. Eine Bevorzugung grüner Hopfenware ist daher nicht gerechtfertigt. (Wehschr. f. Brauerei 29. 655—56. 16/11. 1912.)

KEMPE.

E. Weber, *Die in der Kampagne 1911/12 untersuchten Malze.* Zusammenstellung der Ergebnisse der Unters. von 4442 Gersten und 22 Weizenmalzen. Beide Malze des Jahres 1911 waren durch hohen Extraktgehalt ausgezeichnet. (Wehschr. f. Brauerei 29. 727—29. 28/12. 1912. Berlin. Analyt. Lab. der Vers.- u. Lehranstalt für Brauerei.)

KEMPE.

H. Wüstenfeld und Th. Foehr, *Untersuchungen über den Ameisensäuregehalt einiger Essigessenzen und Essige.* In Gärungs- und Essenzessigen wurde nach der

Methode von FINKE die Ameisensäure bestimmt. Von 24 Spritessigen zeigten 22 keine Rk. auf Ameisensäure. Die untersuchten Weinessige enthielten alle geringe Mengen von Substanzen, die auf Sublimat reduzierend wirkten. Der Ameisensäuregehalt der Essigessenzen schwankte erheblich, von 0,017 bis 1,260 in 100 g Essigsäure. (Dtsch. Essigind. 17. 46—47. 31/1.)
KEMPE.

Lehr- und Versuchsanstalt des Deutschen Vereins von Gas- und Wasserfachmännern an der Technischen Hochschule Karlsruhe, *Bericht über Gas-kohlen.* (Vgl. S. 754.) Es werden die Ergebnisse der Unters. der Saarkohle: *Frankenholz* mitgeteilt. (Journ. f. Gasbeleuchtung 56. 139. 8/2.)
LEIMBACH.

K. Kobayashi, *Kambaraerde. Ein Entfärbungsmittel für Mineralöle etc.* Kambaraerde findet sich in großen Lagern in den japanischen Provinzen Echigo (im Flußtale des Uchikura) und Fukushima und Ishikawa. Sie bildet harte, wachsartige Stücke und hat in feingeschlümmtem Zustande ein ausgezeichnetes Aufnahmevermögen für Farbstoffe, welches sich durch Erhitzen auf 100—150° noch steigern läßt. Die chemische Analyse von Mustern der 3 Fundstätten ergab folgendes:

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O + K ₂ O	Glühverlust	Trockenverlust (100°)
Kambaraerde aus Echigo . . .	60,71	13,18	3,68	0,62	0,38	1,54	20,04	14,72
Fukushima . . .	63,17	13,28	2,20	1,44	1,09	0,42	17,95	11,41
Ishikawa . . .	58,11	20,86	1,04	0,56	1,20	0,50	18,58	10,37

An hydratischer SiO₂ enthielten die Proben 29,35%, resp. 24,54 und 18,03%, die korrespondierenden Werte für Fullererde, Kaolin und Steatit sind 24,72%, resp. 6,62 und 2,93%. Bemerkenswert ist der ausgesprochen saure Charakter der Kambaraerden. Zahlreiche Unterss. über das Entfärbungsvermögen sind beigegeben, doch muß dieserhalb auf das Original verwiesen werden. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 891—93. Dezember [18/9.] 1912. Tokyo, Japan.)
GRIMME.

J. G. O'Neill, *Kontinuierliche Reinigung von Leuchtgas mit schwachem Salmiakgeist.* Das Verf. des Vfs. benutzt zur Reinigung von rohem Leuchtgas an Stelle der üblichen Gasreinigungsmasse aus Eisenoxyd und Eisenspänen eine schwach alkal. Ammoniaklsg., durch welche das Gas bei einer Temp. von ca. 30° streicht. An der Hand einer Zeichnung wird eine praktische Waschanlage näher beschrieben. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 876—78. Dezember [September*] 1912. Geneva, N. Y.)
GRIMME.

L. Clément und C. Rivière, *Die Nitrocellulose und die Nitrierungsbäder.* Die Vf. geben einen Überblick über die verschiedenen Anschauungen über die Konstitution der *Nitrocellulose* und die Theorien des Nitrierungsvorganges. Zwischen den Komponenten des Nitriergemisches u. dem Nitrierungsgrad der Nitrocellulose werden mathematische Beziehungen abgeleitet, die es gestatten, die Zus. des Gemisches für jeden gewünschten Nitrierungsgrad zu berechnen. Ist *B* das Gewicht eines Nitrierungsgemisches, das *z* % W. vor der Nitrierung und *z'* W. nach erfolgter Nitrierung enthält, und entsteht beim Nitrieren ein Gewicht *A* von Nitrocellulose mit *n* % Stickstoff, so ist, wenn *a*, der Nitrierungsmodul, = *z' - z* ist,

$$z = \frac{140 a - \frac{1}{2} \cdot A/B \cdot n a - 180 A/B \cdot n}{\frac{1}{2} \cdot A/B \cdot n}$$
 . Hieraus folgt unter Berücksichtigung der numerischen Ergebnisse experimenteller Unterss., daß *n* eine Funktion von *z* ist.

Für die Regenerierung eines schon einmal zur Nitrierung verwendeten Gemisches gelten folgende Beziehungen:

$$N = \frac{100 \left[y \left(1 - \frac{x'}{s} \right) + y' \left(\frac{x}{s} - 1 \right) \right]}{n \left(1 - \frac{x}{s} \right) - y} \quad \text{u.} \quad S = \frac{100 \left[x \left(1 - \frac{y'}{n} \right) + x' \left(\frac{y}{n} - 1 \right) \right]}{s \left(1 - \frac{y}{n} \right) - x}$$

Hierin ist N die Menge Salpetersäure, S die Menge Schwefelsäure, die zu 100 kg altem Bad zugesetzt werden muß, damit ein Gemisch von der Zus. der ursprünglichen Nitriersäure erhalten wird; n der Gehalt der zugesetzten Salpetersäure an HNO_3 , s der Gehalt der zugesetzten Schwefelsäure an H_2SO_4 ; x , bezw. x' der Prozentgehalt des Nitriergemisches an H_2SO_4 vor und nach der Nitrierung, y , bezw. y' der Prozentgehalt des Nitriergemisches an HNO_3 vor und nach der Nitrierung. Weitere Formeln werden abgeleitet für den Zusammenhang zwischen dem Herstellungspreis der Nitrocellulose u. der Menge des Stickstoffs in der Nitrocellulose; der Herstellungspreis nimmt mit dem Stickstoffgehalt der Nitrocellulose zu, aber nicht proportional mit ihm. (Moniteur scient. [5] 3. I. 73—80. Febr.)
BUGGE.

F. Russig, *Über elektrische Erregung von Flüssigkeiten*. Da nach DOLEZALEK (vgl. S. 754) schon eine Verunreinigung des reinen Benzols von 1 pro Mille genügt, um ein Herabsinken der Elektrisierung von mehreren 1000 Volt auf Null zu bewirken, so müssen mit dem handelsüblichen Reinbenzol, das einige Zehntelprozente Verunreinigungen, resp. Feuchtigkeit enthält, völlig andere Resultate erhalten werden. Da die Menge des in jeder Fabrik- und Handelsware enthaltenen W. sich bedeutend mit der Temp. ändert, so ist anzunehmen, daß die Erregungsergebnisse bei verschiedenen Temp. ganz andere als die angegebenen sind. Immerhin kann es Fälle geben, wo bei fehlender Erdleitung elektrische Ladungen auftreten. Im allgemeinen ist jedoch das Durchströmen von Benzol unter Druck und mit Luft durch Rohrleitungen irgend welcher Art nicht als gefährlich anzusehen, solange nicht entschieden ist, ob die elektrisch erregbaren Fl. im praktischen Betrieb Volumladungen annehmen. (Chem. Ind. 36. 62—63. 1/2. [23/1.] Berlin.)
FÖRSTER.

J. Jedlička, *Natürliche organische Säuren des Eichenholzextraktes*. Eichenholzextrakt von 25° Bé enthält 0,2—0,3% freie *Essigsäure*; weitere 0,5—1% S. werden in der Siedehitze durch den Eichengerbstoff freigemacht, die wahrscheinlich als Acetate vorhanden sind. Noch größere Mengen S. entwickeln sich aus den Diffusionsbrühen beim Eindicken, die in Form des Ca-Salzes gewonnen werden (aus 100 q Eichenholz 20—25 kg Salz). Etwa $\frac{1}{20}$ der Gesamtsäure ist *Ameisensäure* der übrige Teil ist *Essigsäure*; höhere Homologe sind nicht vorhanden. Während des Diffusionsvorganges gehen *Oxalate* aus dem Holze in den Saft über, bei dessen Eindicken sie sich teils abscheiden, teils im Extrakt suspendiert bleiben, und sich durch Absetzen entfernen lassen; 100 q Holz geben 3—4 kg Oxalate. Die Brühdämpfe enthalten beträchtliche Mengen CO_2 ; weitere Mengen davon lassen sich auch aus dem Extrakte durch anhaltendes Kochen austreiben; hierbei findet wahrscheinlich eine Zers. des Gerbstoffes statt. Zum kleineren Teile stammt die CO_2 aus dem verwendeten W. und dem CaCO_3 -Gehalte des Holzes. (Collegium 1913. 33—39. 1/2. [13/1.] Mitrovica [Slavonien].)
RÜHLE.

Patente.

Kl. 8k. Nr. 256851 vom 3/5. 1912. [21/2. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 233210; C. 1911. I. 1260.)

Emil Elsässer, Langerfeld, Westf., *Verfahren zur Behandlung von Wolle mit Bisulfittlösung bei höherer Temperatur*, dadurch gekennzeichnet, daß die mit Bisulfittlsg. bei gewöhnlicher oder erhöhter Temp. imprägnierte Wolle in einem zweckmäßig überhitzten u. gespannten Dampf enthaltenden Dampfraum gestreckt wird, worauf die fertiggestellte Wolle zweckmäßig einer Nachbehandlung mit einer Emulsion von Wollfett unterworfen wird.

Kl. 12g. Nr. 256962 vom 25/12. 1910. [24/2. 1913].

Hermann Kast, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Metallen und Metalloxyden in feinverteiltem Zustand*. Die Metallsalze der aromatischen Nitroverbb. werden mit oder ohne Luftzutritt erhitzt, bis sich die Metalle oder deren Oxyde in voluminöser Form abscheiden. Die Prodd. dienen als *Kontaktsubstanzen* oder als Glühkörper.

Kl. 12i. Nr. 256802 vom 10/3. 1912. [22/2. 1913].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh. und in Elberfeld, *Verfahren zum Aufschließen von Schwefelantimonverbindungen mittels Schwefelsäure*. Es wurde die Beobachtung gemacht, daß rauchende Schwefelsäure bereits in der Kälte mit *Antimontrisulfid* außerordentlich heftig unter starker Erwärmung und Entw. von schwefeliger S. reagiert, und zwar um so energischer, je größer der Prozentgehalt an freiem SO_2 ist. Es gelingt auf diese Weise ohne Schwierigkeit, Antimonsulfid in Sulfat zu verwandeln.

Kl. 12i. Nr. 256920 vom 27/4. 1911. [21/2. 1913].

Chemische Werke vorm. Dr. Heinrich Byk, Lehnitz b. Berlin, Nordbahn, *Verfahren zur Darstellung von an aktivem Sauerstoff reichen Natriumperboraten*, darin bestehend, daß man Natriumsalze der *Überborsäure* oder Stoffe, aus denen diese entstehen, in konz. *Wasserstoffsuperoxyd* löst und die erhaltenen Lsgg. zur Krystallisation bringt, eindampft oder mit einem Fällmittel versetzt. Nimmt man z. B. 5 g NaBO_3 , 1 aq. und etwa 23 Tle. 30%ig. Wasserstoffsuperoxyd und läßt die daraus hergestellte Lsg. im Vakuum eindunsten, so erhält man ein Prod., das 70—75% Wasserstoffsuperoxyd enthält. Es zeigte sich nämlich, daß in diesen Salzen das Wasserstoffsuperoxyd an die Stelle des Krystallwassers getreten ist, und dieses Krystallwasserstoffsuperoxyd viel fester haftet wie das Krystallwasser im Natriumperborat. Infolgedessen können manche dieser neuen Prodd. mit geeigneten sauren Substanzen direkt gemischt werden, ohne daß eine Verflüssigung oder Zers. eintritt.

Kl. 12k. Nr. 256855 vom 9/11. 1911. [22/2. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 247852; C. 1912. II. 157.)

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur katalytischen Darstellung von Ammoniak aus den Elementen unter Verwendung reinen Eisens als Kontaktsubstanv*, dadurch gekennzeichnet, daß man als Kontaktmasse ein reines Eisen, bzw. Eisennitrid verwendet, welches aus seinen Verbb. durch Reduktion mit Ammoniak bei oberhalb 600° liegenden Temp. und in der Weise hergestellt worden ist, daß bei der Reduktion für das Vorhandensein von mehr unzersetztem Ammoniak als dem Gleichgewicht bei der entsprechenden Reduktions-

temp. entsprach, Sorge getragen war. Um dies zu erreichen, muß man das Ammoniak schnell durchleiten, und zwar um so schneller, je höher die angewandte Reduktionstemp. ist. Die Verwendung einer höheren Reduktionstemp. hat den Vorteil, daß die Reduktion des Eisens aus seinen Verbb., die bei Temp. unter etwa 600° nur langsam verläuft, wesentlich schneller ausgeführt werden kann.

Kl. 12i. Nr. 256894 vom 1/2. 1912. [21/2. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 252277; C 1912. II. 1588.)

Eugen Hausbrand, Berlin, *Austragevorrichtung für Salzpflanzen mit Kratzern, die nur während des Arbeitsganges in die Sole eintauchen*, gekennzeichnet durch die Verwendung der Reibung des Kratzerwagens oder -schlittens zum selbsttätigen Heben und Senken der Kratzer und durch die Anwendung einer Kraftübersetzung zwischen Kraft- und Lastarm (durch Hebel, Schnecken, Rollen o. dgl.) in Füllen, in denen der Reibungswiderstand der Kratzerwagens oder -schlittens kleiner ist als der zum Heben der Kratzer erforderliche Zug.

Kl. 12n. Nr. 256795 vom 18/12. 1908. [21/2. 1913].

Th. Goldschmidt, Chemische Fabrik und Zinnhütte, Essen, Ruhr, *Verfahren zur Herstellung von reinem Zinnoxid aus Stannatlösungen*. Das durch Fällung der Lsgg. erhaltene, noch alkalihaltige Zinnoxidhydrat wird vor der Weiterbehandlung durch Waschen gegläut. Das erhaltene Zinnoxid besitzt neben Alkalifreiheit gute Deckkraft und rein weiße Farbe.

Kl. 12o. Nr. 256856 vom 19/11. 1910. [22/2. 1913].

C. F. Boehringer & Söhne, Mannheim-Waldhof, *Verfahren zur Herstellung von chlorierten Produkten aus Fetten, Ölen und Wachsen, Balsamen und Harzen, dem Erdöl und seinen Fraktionen, dem Paraffin, sowie den Erd- und Montanwachsen*, durch Behandlung ihrer Lsgg. oder Suspensionen in Tetrachlorkohlenstoff mit Chlor, dadurch gekennzeichnet, daß man das Einleiten von Chlor so lange fortsetzt, bis die entstandenen Prodd. mindestens 30% Chlor enthalten und Harzcharakter aufweisen. Aus *Kolophonium* erhält man Prodd. mit 60% Chlorgehalt vom Erweichungs- und Verflüssigungspunkt 105, bezw. 115°. — Chloriertes *Paraffin* mit mehr als 70% Chlor ist ein fester, durchsichtiger Körper.

Kl. 12o. Nr. 256857 vom 11/2. 1912. [22/2. 1913].

Jaques Duclaux, Paris, *Verfahren zur Wiedergewinnung von Ameisensäuremethyl- und -äthylester aus der Luft*, insbesondere bei der Herst. von Kunstseide u. dgl. aus Nitrocellulose, dadurch gekennzeichnet, daß die mit den Dämpfen gemischte Luft in die Lsg. einer Base (vorzugsweise Kalkmilch oder Natronlauge) eingeleitet und der erhaltenen verd. Formiatlsg. eine starke S. in theoretisch genügender Menge zugesetzt wird, worauf man die Fl. mit überschüssigem Methyl- oder Äthylalkohol destilliert.

Kl. 12o. Nr. 256858 vom 25/1. 1911. [21/2. 1913].

Chemische Werke vorm. Dr. Heinrich Byk, Lehnitz b. Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Glykolsäureverbindungen*. Es gelingt, Verbb. herzustellen, die sich als Hilfsbeizen und für ähnliche Zwecke verwenden lassen, indem man *Titansäure* mit *Glykolsäure* vereinigt. Setzt man zu einer wss. Lsg. von Glykolsäure in Ggw. von Alkalien oder Erdalkalien, bezw. zu einer Lsg. von sauren Glykolaten frisch gefällte Titansäure zu, so wird diese in der Wärme leicht u. in reichlichem Maße gel. Man gelangt zu ähnlichen Verbb., wenn man die beim Aufschluß mineralischer oder gegläuteter Titansäure mit Alkalien oder Alkalicarbonaten

erhaltenen Titanate, z. B. saures Natriumtitanat, direkt mit Glykolsäure behandelt. Man kann auch Salze der Titansäure mit SS., wie z. B. Titansulfat, Titanchlorid, Titanoxalat, bezw. Titanalkaloalat usw., mit Glykolaten behandeln, wobei man je nach dem verfolgten Zwecke solche Glykolate verwendet, deren Base mit der an die Titansäure gebundenen S. l. oder unl. Prodd. bildet.

Kl. 12o. Nr. 256963 vom 20/3. 1912. [22/2. 1913].

Paul Karrer, Frankfurt a/M., *Verfahren zur Darstellung von Nitrosoderivaten aromatischer Arsenverbindungen*. Es werden *Aminoarylarsinsäuren* mit Sulfomono-persäure oxydiert. Die Nitrosoderivate sind gut kristallisiert, schwachgelb bis gelbbraun gefärbt und in Lsg. intensiv blaugrün. Die neuen Verb., die infolge ihres Arsengehaltes wertvolle therapeutische Eigenschaften besitzen, sollen in der Medizin Verwendung finden u. zur Darst. anderer Arsenverb. dienen. — *p-Nitrosophenylarsinsäure* bildet mkr., gelbe Nadelchen, wl. bis unl. in organischen Lösungsmitteln, ll. in w., wl. in k. W. Die wss. Lsg. gibt alle Nitrosorkk. Die Nitrosoverb. hat keinen F., beim Überhitzen im Glührohr verpufft sie unter Feuererscheinung.

Kl. 12o. Nr. 256964 vom 11/3. 1911. [24/2. 1913].

Stora Kopparbergs Bergslags Aktiebolag, Falun, Schweden, *Verfahren zur Gewinnung humusartiger Stoffe* aus Sulfitabfalleuge und ähnlichen, durch Kochung von cellulosehaltigen Stoffen mit sauren Lsgg. hergestellten Laugen durch Behandlung mit basischen Stoffen, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlung mit den basischen Stoffen, wie z. B. Ätzkalk, vorgenommen wird, nachdem die Lauge auf A. verarbeitet worden ist. Zweckmäßig wird der basische Stoff in solcher Menge zugesetzt, daß die Lsg. schwach alkal. wird, und die Wrkg. des genannten Stoffes wird durch Oxydation der Lauge verstärkt. Die Oxydation der Lauge wird durch Lüftung in Anwesenheit eines Sauerstoffüberträgers, z. B. eines Mangansalzes, in der Lauge bewirkt.

Kl. 22a. Nr. 256999 vom 4/7. 1911. [22/2. 1913].

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung besonders zur Pigmentfarbendbereitung geeigneter Monoazofarbstoffe*, darin bestehend, daß man solche Diazoverbb. der Benzolreihe, welche mindestens eine von der Sulfogruppe verschiedene, negative Gruppe enthalten, mit den Arylamiden der 2,3-Oxynaphthoesäure kombiniert. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Kombination von diazotiertem p-Nitro-o-toluidin, $\text{CH}_3 : \text{NH}_2 : \text{NO}_2 = 1 : 2 : 4$, mit 2,3-Oxynaphthoesäurecanilid, u. von diazotiertem m-Chloranilin mit 2,3-Oxynaphthoesäure-o-chloranilid. In einer Tabelle ist eine größere Zahl der Farbstoffe beschrieben.

Kl. 22e. Nr. 256762 vom 18/4. 1912. [20/2. 1913].

Martin Lange, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von gelben bis bräunlichroten Farbstoffen oder Farbstofflösungen*. Man gelangt durch Kondensation von Acetaldehyd mit Aminoessigsäure, bezw. deren Homologen zu ungiftigen den im Weißwein enthaltenen Farbstoffen ähnlichen Farbstoffen. Diese Farbstoffbildung erfolgt bei der Einw. von Acetaldehyd auf die Aminosäuren ohne weiteren Zusatz beim Erwärmen unter Rückfluß; doch ist es vorteilhaft, so viel Alkali oder Alkalicarbonat zuzusetzen, daß die Aminosäure partiell abgesättigt ist. In diesem Fall verläuft die Rk. in wss. Lsg. unter starker Erwärkung u. geht ohne Zufuhr von Wärme zu Ende, u. zwar in der Weise, daß 3 Mol. Acetaldehyd auf 1 Mol. Aminosäure einwirken. Die Farbstoffe sollen zum Färben von Nahrungs- u. Genußmitteln dienen, sie können aber auch in der Pharmazie Verwendung finden.

Kl. 22f. Nr. 256676 vom 11/1. 1912. [18/2. 1913].

Bruno Thieme, Berlin, *Verfahren zur technischen Gewinnung von Ruß aus Flammen*, dadurch gekennzeichnet, daß die Rußabscheidung durch zwei mit einer elektrischen Stromquelle unter 1000 Volt Spannung verbundene, die Flamme durchsetzende Leiter hervorgerufen oder beschleunigt wird.

Kl. 22g. Nr. 256763 vom 16/7. 1912. [21/2. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 247501; C. 1912. II. 170.)

Janny Goepper und Otto Geiger, Obertürkheim, *Verfahren zur Darstellung zäher, fadenziehender, klebriger Massen aus Harzen oder harzartigen Produkten für die Asphaltindustrie usw.* Durch Herabsetzung der Schwefelsäuremenge, z. B. auf etwa 5%, mit nachfolgendem längeren Erhitzen des Gemisches auf 270—280°, wird ein Abstumpfen der S. entbehrlich gemacht, da in dem Gemisch freie Mineralsäure dann nicht mehr vorhanden ist. Ferner hat sich gezeigt, daß an Stelle von konz. Schwefelsäure auch irgendeine andere Gas entwickelnde Mineralsäure, z. B. Salpetersäure, Salzsäure usw., verwendet werden kann.

Kl. 22h. Nr. 257015 vom 12/1. 1912. [22/2. 1913].

Jakub Aktschourin, Aktschourin, Rußl., *Verfahren zur Herstellung von Kolophoniumseife und Kolophonium aus harzhaltigen Holzarten*, dadurch gekennzeichnet, daß die übliche Extraktion des Holzes mit Alkali u. die darauffolgende Zerlegung der Kolophoniumseife oder die Extraktion des Holzes durch Lösungsmittel, wie Bzn. oder Lg., in Ggw. von Reduktionsmittel, z. B. von Salzen der schwefligen S., von Schwefligsäureanhydrid oder Hydrosulfit durchgeführt werden.

Kl. 23b. Nr. 256725 vom 7/4. 1910. [19/2. 1913].

Kerozit Chemische Gesellschaft m. b. H., Berlin, *Verfahren zur Zerlegung der nach Patent 226136 erhältlichen festen Kohlenwasserstoffe in Bestandteile von verschieden hohen Schmelzpunkten*. Es werden die Rohprodd. in der gleichen Menge Tetrachlorkohlenstoff oder analoger Halogensubstitutionsprodd. der gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffe, wie z. B. Tetrachloräthan, Dichloräthylen usw. unter Erwärmen auf 80° gelöst. Man läßt die Lsg. auf 40° erkalten, wodurch sich die härtesten Anteile der festen Kohlenwasserstoffe (F. 65—70°) abscheiden, und filtriert schnell ab. Das Filtrat läßt man völlig erkalten, wodurch sich ein zweiter Anteil (F. 55—60°) abscheidet, welcher nicht mehr so hart ist als der erste. Aus dem letzteren Filtrat wird das Lösungsmittel abgedampft, wobei Kohlenwasserstoffe von weicher Beschaffenheit zurückbleiben.

Kl. 23e. Nr. 256886 vom 25/2. 1912. [22/2. 1913].

Martin Ullmann, Hamburg, *Verfahren zur Herstellung von lösliche Fluoride enthaltenden Seifen*. Es wurde gefunden, daß man bei der Herstellung Fluoride enthaltender Seifen durch *Kieselfluornatrium* als Ausgangsmaterial das Natriumfluorid nicht zu isolieren braucht, daß sich vielmehr die Rk. mit Ätznatron bei der Verseifung durchführen läßt.

Kl. 27b. Nr. 256974 vom 7/8. 1912. [24/2. 1913].

Ernst Riekmann, Cöln-Marienburg, *Automatische Quecksilberluftpumpe nach Sprengelschem Prinzip ohne besonderen Regulierhahn für die Tropfenzahl*, dadurch gekennzeichnet, daß die Tropfstelle annähernd um den Druckunterschied zwischen Vor- und Hochvakuum höher liegt, als der Spiegel des Quecksilbers im oberen Sammelgefäß.

Kl. 30 b. Nr. 257473 vom 16/12. 1911. [22/2. 1913].

E. Merck, Darmstadt, *Verfahren zur Gewinnung eines Krebsheilmittels*, dadurch gekennzeichnet, daß innere Organe mit Röntgenstrahlen auf bekannte Weise behandelte Tiere mit ihrem Serum extrahiert werden.

Kl. 30 n. Nr. 257474 vom 18/1. 1912. [22/2. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 257473; s. vorst. Ref.)

E. Merck, Darmstadt, *Verfahren zur Gewinnung eines Krebsheilmittels*, dadurch gekennzeichnet, daß die inneren Organe der Radium- oder Thoriumbestrahlung unterworfenen Tiere mit ihrem Serum extrahiert werden.

Kl. 38 b. Nr. 257002 vom 7/8. 1910. [24/2. 1913].

Paul Finckh, Charlottenburg, *Verfahren zum Konservieren von Holz*. Das Holz wird mit einer Aufslg. von Zinkhydroxyd oder basischen Zinksalzen in Lsgg. von Tonerdsalzen imprägniert.

Kl. 39 a. Nr. 257227 vom 20/11. 1910. [22/2. 1913].

E. Brandenberger, Thaan-les-Vosges, *Verfahren zur Herstellung fertiger Filmbänder aus einer wässrigen Celluloselösung, insbesondere einer Cellulosenatrium-xanthogenatlösung*. Die gegossenen Bänder werden in ununterbrochenem Arbeitsgange durch die zur Koagulierung, zum Waschen usw. dienenden Bäder derart geführt, daß sie auf beiden Seiten gleichzeitig behandelt werden, und unmittelbar im Anschluß hieran zu Trockenwalzen gelangen, auf denen sie durch lose aufliegende Walzen festgehalten werden.

Kl. 39 b. Nr. 256753 vom 14/2. 1911. [20/2. 1913].

Otto Eberhard, Heidenau b. Pirna, *Verfahren zur Herstellung von Gegenständen durch Koagulierung von Viscose in offenen Formen*. Die Koagulierung geschieht in einem heizbaren Druckgefäße, u. zwar unter Aufrechterhaltung eines Druckes, der mindestens so groß ist, daß er die Ausdehnung etwa eingeschlossener Gase ausgleicht, und der höher ist als die jeweilige Spannung der sich bildenden Dämpfe.

Kl. 39 b. Nr. 256904 vom 28/11. 1911. [22/12. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 254196; C. 1913. I. 361.)

Georg Eichelbaum, Berlin, *Verfahren zur Konservierung und Verbesserung des Milchsaftes Kautschuk liefernder Pflanzen*, darin bestehend, daß an Stelle der reduzierend wirkenden Sauerstoffverb. des Schwefels deren organische Abkömmlinge verwendet werden. Als besonders vorteilhaft haben sich die Einwirkungsprod. von Aldehyden auf Hydrosulfite, bezw. die Aldehydsulfoxylate erwiesen.

Kl. 39 b. Nr. 257065 vom 16/2. 1911. [24/2. 1913].

J. Bahret, Stuttgart, *Verfahren zur Herstellung einer bernsteinähnlichen Masse*. Der in Aceton gelöste *Kopal* wird gegebenenfalls nach Zusatz von Farbstoffen so lange erhitzt, bis alles Aceton verflüchtigt, und die M. geschmolzen ist, worauf diese in Formen gegossen und darin unter Preßdruck erkalten gelassen wird.

Kl. 40 a. Nr. 256585 vom 22/8. 1911. [15/2. 1913].

George Powell Hulst, Omaha, V. St. A., *Zum Raffinieren und Entsilbern von Werkblei durch Schmelzen der Bleibarren und Auskristallisierenlassen eines Teiles*

des geschmolzenen Bleis dienender Behälter mit Presse zum Abpressen der Lauge von den Krystallen. Die Preßplatte ist gelocht zwecks Abführens der Lauge nach oben.

Kl. 421. Nr. 256586 vom 17/11. 1911. [15/2. 1913].

Heinrich Pschezdzietski, Warschau, *Verfahren und Vorrichtung zum Eintauchen eines Skalenariometers*, dadurch gekennzeichnet, daß das an einem Halteorgan frei aufgehängte Aräometer auf mechanischem Wege in die Fl. getaucht wird, so daß es bei Erreichung des Gleichgewichtszustandes selbsttätig von seinem Halteorgan abgehoben wird.

Kl. 531. Nr. 256919 vom 14/1. 1912. [21/2. 1913].

Friedrich August Volkmar Klopfer, Dresden-Leubnitz, *Verfahren zur Herstellung eines Nährpräparates aus Getreidekeimen*, dadurch gekennzeichnet, daß diese bei hohem Vakuum der Einw. von strahlender Wärme ausgesetzt werden, zum Zwecke, den Getreidekeimen die Bitterstoffe zu entziehen und gleichzeitig die ursprünglichen Eigenschaften der in den Keimen enthaltenen wertvollen Nährstoffe unversehrt zu erhalten.

Kl. 75c. Nr. 256925 vom 27/7. 1910. [22/2. 1913].

Max Ulrich Schoop, Zürich, Schweiz, *Verfahren zur Herstellung von Metallüberzügen durch Aufschleudern von fein zerteiltem, unter hohem Druck gegen die zu überziehende Fläche getriebenem Metall*, dadurch gekennzeichnet, daß sich das aufzuschleudernde Metall schon im App. in pulverförmigem, festem Zustande befindet und in diesem auch die Mündung des Apparates verläßt.

Kl. 78c. Nr. 256572 vom 20/3. 1910. [15/2. 1913].

C. Claeszen, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von rauchschwachem Röhrenpulver u. dgl.* Eine trockene Paste aus Nitrocellulose u. Nitroglycerin mit weniger als 30% Nitroglyceringehalt, der zweckmäßig einige Prozente von nicht flüchtigen, in der Pulvermasse verbleibenden, gelatinierenden Stabilisatoren zugesetzt werden, erlangt bei sehr hohen Drucken (von 150—700 Atm.) u. gleichzeitig hohen Temp., um etwa 85—95° herum, einen Grad der Formbarkeit erlangt, wie er sonst nur durch die Verdünnung der trockenen Paste mit leicht flüchtigen Lösemitteln zu erreichen war.

Kl. 78c. Nr. 256788 vom 2/6. 1912. [21/2. 1913].

Max Delpy, Zürich, *Verfahren zum Nitrieren und Abrollen des Papierbandes bei Nitrierzentrifugen*. Dem Papierband wird der zum Abrollen erforderliche Zug vorwiegend durch von einer oder von beiden Seiten schräg auf das Band einwirkende Strahlen der Nitrierflüssigkeit erteilt.

Kl. 89c. Nr. 257079 vom 13/12. 1911. [24/2. 1913].

Fritz Tiemann, Berlin, *Verfahren zum Reinigen und Entfärben von Zuckerlösungen*. Die Zuckerlsgg. werden mit den Oxalaten der Schwermetalle, welche wasserlösliche Salze sind, wie die Oxalate des Zinns, behandelt.