

# Chemisches Zentralblatt.

1913 Band I.

Nr. 13.

26. März.

## Apparate.

**Thomas Steel**, *Eine gefährliche Spirituslampe*. Vf. beschreibt an Hand einer Abbildung eine solche Lampe, die zur B. eines explosiven Gemenges von Luft und Alkoholdampf führte. (Journ. Soc. Chem. Ind. 32. 73—74. 31/1. 1913. [21/11.\* 1912.]) RÜHLE.

**K. Goes**, *Vorfürhungen einiger Versuche mit der Gaedeschen Molekularluftpumpe*. (Vgl. S. 365.) Schaltet man ein kleines Manometer zwischen Vor- u. Hochvakuum, und ein größeres zwischen Vakuum und Atmosphäre, so kann man während des ersten Arbeitens der Pumpe beobachten, daß der Druck des kleineren Manometers bei abnehmendem äußeren Druck bis zu sehr tiefen Drucken hinab konstant bleibt. Um die große Saugleistung der Pumpe zu demonstrieren, kann man sehr große Entladungsröhren benutzen. Evakuiert man eine kleine Röhre von einigen cm Länge, so geht die Entlüftung so schnell vor sich, daß sich die einzelnen Entladungsstadien nicht mehr getrennt beobachten lassen. Den Schluß der Abhandlung bilden einige Bemerkungen über konstruktive Einzelheiten. (Physikal. Ztschr. 14. 170—73. 15/2. 1913. [16/9. 1912.\*] Naturforscherversammlung.) SACKUR.

**W. Jezierski**, *Ein neuer Waschapparat, der zum Auswaschen mikroskopischer Präparate dient*, wird beschrieben und ist im Original abgebildet. (Ztschr. f. wiss. Mikroskop. 29. 319—20. 9/1. 1913. [15/10. 1912.] Warschau. Biolog. Lab. des Vereins der Naturfreunde.) KEMPE.

**Casimir Strzyzowski**, *Über einen praktischen Objekthalter für die mikroskopische Besichtigung und Demonstration von leicht beweglichen Gegenständen (Reagiergläser, Capillaren und dergleichen)*. Eine Platte, die auf dem Objektisch eines jeden Mikroskopes befestigt werden kann, ist mit einer Rinne versehen, in der die zu untersuchenden Röhren durch einen beweglichen Metalldrücker festgehalten werden. Der App. ist von WARMBRUNN, QUILTZ & Co. in Berlin zu beziehen. (Ztschr. f. wiss. Mikroskop. 29. 323—24. 9/1. 1913. [13/11. 1912.] Lausanne. Univ.-Lab. für physiologische u. gerichtliche Chemie.) KEMPE.

**Max Wolff**, *Ein densimetrisches Laugenbesteck zum Gebrauch bei mikroskopischen Untersuchungen*. Ein Aräometerbesteck von geringen Dimensionen, mit dem noch Flüssigkeitsmengen von nur 15 cem untersucht werden können. Die Skala ist auf 3 Schwimmer verteilt und gibt den Gehalt an KOH in Gewichtsprozenten und die D. der Lauge von 1,000 bis 1,667 an. Zu beziehen von E. KOELLNER, Glas-technisches Institut, Jena. (Ztschr. f. wiss. Mikroskop. 29. 325—27. 9/1. 1913. [11/10. 1912.] Bromberg. Abt. für Pflanzenkrankheiten des Kaiser Wilhelms-Instituts für Landwirtschaft.) KEMPE.

**Fr. Schnaubert**, *Über einen neuen photographischen Universalkopierapparat*. (Vortrag im Berliner Bezirksverein des Vereins deutscher Chemiker am 26/11. 1912.) XVII. 1.

Der App., der an Hand mehrerer Abbildungen nach Einrichtung und Handhabung beschrieben wird, gestattet, in wenigen Minuten ein Negativ und nach dem noch nassen Negativ ein Diapositiv herzustellen; er eignet sich ferner zur Herst. von Bromsilberdrucken (bis zu 60 in 1 Stde.) nach den Negativen, von Vergrößerungen kleiner Negative, zur Aufnahme kleiner Versuchsanordnungen und von Präparaten in Aufsicht und Durchsicht und zur Herst. von Diapositiven davon; auch können mikrographische Aufnahmen damit gemacht und viele zeichnerische Arbeiten ausgeführt werden. Zu beziehen von WARMBRUNN, QUILITZ & Co., Berlin, Heidestraße. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 94—96. 14/2. 1913. [4/12. 1912.] Berlin-Steglitz.) RÜHLE.

Rusche, *Neuer Apparat zur Bestimmung des Wassergehaltes im Käse*. Der App., der an Hand einer Abbildung nach Einrichtung und Handhabung kurz beschrieben wird, dient zur unmittelbaren Wasserbest. durch Abdestillieren und Messen des W. Er läßt sich auch für das von MAI und RHEINSBERGER vorgeschlagene Verf. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 24. 125; C. 1912. II. 962) mittels einiger Sonderteile verwenden. Zu beziehen samt den Sonderteilen von Dr. N. GERBERS Co. m. b. H., Leipzig. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 42. 107—8. 15/2.) RÜHLE.

## Allgemeine und physikalische Chemie.

Gilbert N. Lewis, *Die freie Energie chemischer Stoffe*. Es werden die wichtigsten Methoden zur Berechnung der freien Energie besprochen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 1—30. Januar 1913. [20/11. 1912.] Boston, Mass. Research Lab. of Physical Chemistry of the Massachusetts Inst. of Technology.) LEIMBACH.

Svante Arrhenius, *Die Molekulartheorie*. Eine kurze Darst. ihrer geschichtlichen Entw. Bericht über einen aus einer Reihe von Vorträgen, welche an der Univ. Paris vom 6. bis 13. März 1911 gehalten wurden. (Amer. Chem. Journ. 48. 536—46. Dezember 1912.) LEIMBACH.

Nils Pihlblad, *Über einen neuen Beweis für die körperliche Existenz der Moleküle*. V. (IV. vgl. THE SVEDBERG und PIHLBLAD, Ztschr. f. physik. Ch. 74. 513; C. 1910. II. 1730.) Es wurden Suspensionen, kolloide Lsgg. und molekulare Lsgg. von einer Anzahl gefärbter organischer Substanzen hergestellt, von Anilinblau 2B, Indophenol B, Azobenzol, Bordeaux R, Echtröt A, und ihre Teilchengröße durch Zusatz von Schutzkolloiden, Zusatz von Alkali, Alterung der Lsg. oder durch progressive mechanische Zerkleinerung bestimmt. Wie früher zeigt sich auch hier, daß bei sämtlichen Lsgg. die Lichtabsorptionskurven der dispersen Systeme sich bei abnehmender Teilchengröße kontinuierlich denen der molekularen Lsgg. nähern. Ob auch hier das Absorptionsmaximum bei zunehmendem Dispersitätsgrad ein Maximum erreicht und dann wieder abfällt wie bei Gold-, Silber-, Selen- und anderen Kolloiden, läßt sich nicht entscheiden. Mit zunehmender Teilchengröße findet gewöhnlich eine Verflachung der Kurve statt. Eine Verschiebung des Absorptionsmaximums mit steigendem Dispersitätsgrad in der Richtung der kleineren Wellenlängen ist nur in einem Falle bei einer Suspension wahrgenommen worden. (Ztschr. f. physik. Ch. 81. 417—30. 10/12. [August] 1912. Upsala. Chem. Univ.-Lab.) LEIMBACH.

M. Sebaldt, *Volumen und Valenz*. Einer Anregung RUDORFS folgend, hat ABEGG (Ztschr. f. anorg. Ch. 39. 366; C. 1904. II. 2) ein Schema für die periodische

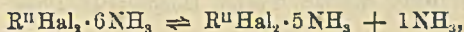
„Abstufung“ der Elektroaffinität gegeben, indem er aus empirischem Gefühl willkürliche Abszissen einsetzte und das Hauptgewicht auf die Koordinaten der Valenz legte. Ein im wesentlichen mit diesem intuitiven Schema übereinstimmendes klares Bild der Abstufung der Elektroaffinität ergibt sich nun, wenn man die von BAUR (Ztschr. f. physik. Ch. 76. 569; C. 1911. I. 1773) berechneten *Logarithmen der Werte elementarer Atomvolumina* als Abszissen nimmt. Besonders wirksame Faktoren bei dieser Abstufung sind Atommagnetismus und Kompressibilität. Durch die Verwendung der Logarithmen der Atomvolumina nach dem Vorschlage BAURS scheint dem Vf. nicht nur die graphische Statik, sondern auch die graphische Energetik der chemischen Elemente ermöglicht. Eine besonders für didaktische Zwecke sehr geeignete Darst. der chemischen Energetik ergibt sich, wenn man die Elemente in einem Polarkoordinatenring derart ordnet, daß auf den Abszissen der Peripherie links und rechts die Elemente gerader, bezw. ungerader Valenz nach ihren Atomgewichten von 1—240 aufgereiht werden, wobei als Radiokoordinaten die Logarithmen der Atomvolumina aufgetragen sind. (Ztschr. f. physik. Ch. 81. 749—53. 8/1. 1913. [14/10. 1912.])

LEINBACH.

Fritz Ephraim, *Über die Natur der Nebenvalenzen. II. Metallammoniakverbindungen.* (Forts. von Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1322; C. 1912. I. 1882.) Vf. diskutiert zunächst die möglichen Fehlerquellen (Wassergehalt, Adsorption von Gasen, resp.  $\text{NH}_3$  infolge der feinen Verteilung der Substanz, B. basischer Salze einer höheren Oxydationsstufe durch Oxydation an der Luft, Zers. beim Erhitzen) bei der *Messung der Tension von Ammoniakaten*, teilt die Messungsergebnisse an 25 Metallammoniakverb. mit, erörtert den Einfluß des Atomvolumens des Zentralmetalls auf die Stabilität der Verb. und die Anwendbarkeit der RAMSAY-YOUNG'schen Regel auf die Dissoziation der Metallammoniake. Bei Benutzung dieser Regel lassen sich die Metallhalogenidhexaammoniake in Gruppen einteilen, indem bei einigen die Unterschiede der Tension des Chlorids, Bromids, Jodids gering sind, bei anderen aber größer, unter Auftreten von einigermaßen konstanten Moduln. Aus der Anwendbarkeit der NERNST'schen Formel:

$$Q = (1,75 \log T)(4,571 T) + 15,084 T,$$

ergibt sich, daß die Dissoziation im Sinne des Gleichgewichts:



erfolgt.

*Berylliumchloridhexaammoniakat*,  $\text{BeCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ , weißes, voluminöses Pulver, das an der Luft verhältnismäßig gut haltbar ist, nur schwach nach  $\text{NH}_3$  riecht und an der Luft erst nach längerer Zeit zerfließt; bildet sich aus wasserfreiem  $\text{BeCl}_2$  und  $\text{NH}_3$  unter Erwärmung, zers. sich beim Erhitzen in nicht reversibler Weise (B. von  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ). — Die *Hexaammoniakate der Nickelhalogenide* bilden sich leicht sowohl auf nassem als auf trockenem Wege; auf nassem Wege dargestellt, sind sie intensiver blau gefärbt. Gänzlich wasserfreie Nickelsalze absorbieren schwerer  $\text{NH}_3$  als solche, die Spuren von W. enthalten. — Die *Zinkhalogenide* bilden auch bei Zimmertemp. *Hexaammoniakate*. Die Anlagerung der letzten  $\text{NH}_3$ -Mol. erfolgt schwieriger als bei den anderen Ammoniakaten. Die Tensionsbestst. von KURIOFF (Mém. Acad. Pétersburg [8] I. 1; Ref. Ztschr. f. anorg. Ch. 15. 344) und ISAMBERT (C. r. d. l'Acad. des sciences 66. 1529) stimmen mit den des Vfs. überein. — *Cadmiumhalogenidhexaammoniakate*. Die Tensionsbestst. von  $\text{CdCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$  von KURIOFF (l. c.) stimmen nicht mit den des Vfs., dagegen die von LANG und RIGAUT (C. r. d. l'Acad. des sciences 129. 294; C. 99. II. 520) wenigstens annähernd. — *Magnesiumchlorid* bildet bei Zimmertemp. nur das *Tetraammoniakat*,

$MgCl_2 \cdot 4NH_3$ . Hexaammoniakat bildet sich in Eis-Kochsalz-Kältemischung. Magnesiumbromid und -jodid bilden ebenfalls Hexaammoniakate. — Mangan- und Ferrohalogenidhexaammoniakate (weiß) bilden sich leicht beim Überleiten von  $NH_3$  über die wasserfreien Halogenide. Die Oxydierbarkeit an der Luft nimmt von Chlorid zum Jodid ab. Die Jodide oxydieren sich kaum. Noch weniger oxydierbar sind die trockenen Kobaltohalogenidhexaammoniakate. — Kupferhalogenidhexaammoniakate. Die Tensionsbestst. von HORN (Amer. Chem. Journ. **39**. 203; C. 1908. I. 1371) u. DE FORCRAND (Ann. Chim. et Phys. [7] **28**. 545; C. 1903. I. 116) stimmen nicht mit den des Vfs. — Calciumchlorid bildet in Eis-NaCl-Kältemischung das Oktoammoniakat  $CaCl_2 \cdot 8NH_3$ . (Ztschr. f. physik. Ch. **81**. 513—38. 8/1. 1913. [14/9. 1912.] Bern. Anorg. Lab. der Univ.) GROSCHUFF.

Fritz Ephraim, Über die Natur der Nebenvalenzen. III. Existenzgebiete von Nebenvalenzverbindungen. Während die Dissoziation der Ammoniakate stufenweise derart erfolgt, daß stets zunächst nur ein Mol.  $NH_3$  abgespalten wird, ist ein solches Verhalten bei den Hydraten nicht beobachtet worden. Nach Ansicht des Vfs. findet bei den Hydraten eine solche stufenweise Dissoziation ebenfalls statt, gelangt aber meist nicht zur Beobachtung, da sich bei der Dissoziation Lsgg. bilden, und die Löslichkeitsverhältnisse verhindern, daß alle möglichen Hydrate in fester Form auftreten. (Ztschr. f. physik. Ch. **81**. 539—42. 8/1. 1913. [14/9. 1912.] Bern. Anorg. Lab. der Univ.) GROSCHUFF.

B. Schwetzwow, Über den Einfluß der Temperatur auf die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen. II. Aus der in Abhandlung I des Vfs. (vgl. S. 584) abgeleiteten Formel für den Temperaturkoeffizienten chemischer Rkk. folgt, daß  $\frac{d \lg K}{d \lg T} = \text{konst.}$  ist. Ausgehend von kinetischen Vorstellungen über den Mechanismus chemischer Rkk., begründet Vf. diese Annahme. Die angegebene Formel für den Temperaturkoeffizienten ist auf alle nichtumkehrbaren Rkk. in Gasen und verd. Lsgg. anwendbar. Für umkehrbare Rkk. ist der logarithmische Temperaturkoeffizient nur dann konstant, wenn die Geschwindigkeit der umkehrbaren Rk. von der Temp. unabhängig ist. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. Phys. Tl. **44**. 516—19. [September 1912.] Moskau. Techn. Hochschule. Phys. Lab.) FISCHER.

Nicolas von Peskoff und Julius Meyer, Zur Kenntnis der Folgereaktionen. III. Die Hydrolyse von Säureamiden und Nitrilen. Es sollten die von JUL. MEYER früher (Ztschr. f. physik. Ch. **67**. 257; C. 1909. II. 1213) bei der Verseifung von Estern mehrbasischer SS. u. mehrwertiger Alkohole aufgefundenen Regelmäßigkeiten auch bei anderen Folgerkk. geprüft werden. In ganz allgemeiner Weise werden die mathematischen Gleichungen für die Reaktionskinetik von mono- und bimolekularen Vorgängen entwickelt, die sich in mehreren Stufen abspielen. Die so erhaltenen allgemeinen Formeln lassen sich für einzelne, in der Praxis vorkommende Fälle leicht vereinfachen u. führen dann zu denselben Gleichungen, die JUL. MEYER früher in besonderen Fällen gefunden hat.

Experimentell wurden zuerst sechs Säureamide untersucht, die in saurer und alkalischer Lsg. verseift wurden. Der Fortschritt der Verseifung wurde durch Messung des Stickstoffvolumens bestimmt, das aus dem durch die Hydrolyse nach bestimmten Zeiten abgespaltenen Ammoniak im Azotometer durch Bromlauge freigemacht wurde. Die Fehlerquellen dieses azotometrischen Verf. werden festgestellt und in Rechnung gebracht. Die bimolekularen Verseifungskonstanten sind:

## Amid + Säure:

Substanz:	$k_{25}$	$k_{18}$	Temp.-Quotient
Acetamid . . . . .	0,02291	0,01220	2,68
Propionamid . . . . .	0,02967	0,01655	2,57
Butyramid . . . . .	0,01495	0,00740	2,88
i-Butyramid . . . . .	0,02159	0,00939	3,29
Valeramid . . . . .	0,003149	0,001427	3,19
Capronamid . . . . .	0,01737	0,01008	2,52

## Amid + Alkali:

Acetamid . . . . .	0,1321	0,0739	2,55
Propionamid . . . . .	0,1358	0,0744	2,61
Butyramid . . . . .	0,05149	0,02572	2,85
i-Butyramid . . . . .	0,04582	0,02396	2,18
Valeramid . . . . .	0,00836	0,004192	2,85
Capronamid . . . . .	0,04417	0,02441	2,59

Bemerkenswert ist, daß der Unterschied in der Geschwindigkeit der sauren und alkalischen sehr gering ist, das Verhältnis hat ungefähr den Wert 6, während es bei den Säure-Alkoholestern den Wert 3500 hat.

Die Unters. der Verseifung der Säureamide mehrbasischer Säuren, des *Malon-* und des *Succinamids*, zeigte, daß hier die Hydrolyse ganz anders verläuft als bei den Diestern, da hier trotz der symmetrischen Lage der beiden Amidgruppen die gewöhnlichen einstufigen bimolekularen Geschwindigkeitsgleichungen keine konstanten  $k$ -Werte lieferten.

Die Verseifung des *Acetonitrils* und des *Propionitrils* durch Alkali gehorcht einer einstufigen bimolekularen Gleichung. Das ist darauf zurückzuführen, daß die erste Stufe, die Umwandlung des Nitrils in das Amid, mit ziemlich großer Geschwindigkeit vor sich zu gehen scheint, während die langsamere Hydrolyse des Amids in die S. geschwindigkeitsbestimmend ist. Der Unterschied in den Geschwindigkeiten der sauren und der alkalischen Verseifung der Nitrile scheint viel größer zu sein als selbst bei den Diestern; denn in saurer Lsg. wurden die beiden Nitrile unter den benutzten Versuchsbedingungen überhaupt nicht angegriffen. (Ztschr. f. physik. Ch. 82. 129—71. 28/1. 1913. [Oktober 1912.] Chem. Inst d. Univ. Breslau.) MEYER.

G. Reboul, *Einfluß der geometrischen Form fester Körper auf die chemischen Wirkungen, welchen sie unterliegen.* (Vgl. S. 488.) Die früher beobachteten Erscheinungen, daß verschieden geformte Kupferstücke durch die Dämpfe des mit  $S_2Cl_2$  vulkanisierten Kautschuks zuerst an den Stellen stärkster Krümmung angegriffen werden, lassen sich auch an anderen Stoffen beobachten u. dürften wohl allgemein sein. Es wurde die Art der örtlichen Einw. sehr verd. *Dämpfe von Chlor, Brom, Jod, Schwefelwasserstoff und salpetriger Säure auf Silber, Kupfer und Quecksilber* untersucht und wiederum gefunden, daß der chemische Angriff an den Stellen stärkster Krümmung am lebhaftesten ist. — Die Erklärung für dieses verschiedene Verhalten der verschiedenen Stellen der Oberfläche dürfte wohl in Capillarwrkkg. zu suchen sein. Ebenso wie die Konzentration der gasförmigen Atmosphäre an den Orten stärkster Krümmung am größten ist, muß auch der chemische Angriff hier am stärksten sein. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 548 bis 551. [17/2.\*]) MEYER.

George Mc Phail Smith, *Heterogene Gleichgewichte zwischen wässerigen und metallischen Lösungen. Die Wirkung von Lösungen gemischter Salze und flüssigen*

*Amalgamen aufeinander. Die Ionisationsbeziehungen von Natrium- und Kaliumsalzen in Mischungen. I.* Die verwendeten Amalgame wurden hergestellt durch Mischung von 0,33%ig. Kaliumamalgam und 0,26%ig. Natriumamalgam; als Salze in Lsg. kamen Gemische von NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KCl, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zur Verwendung. Unter der Annahme, daß die Rk. genau der Gleichung:



folgt, und daß in den Lsgg. mit einem gemeinsamen Ion, und in denen die Gesamtsalzkonzentration 0,2-n. ist, annähernd die Beziehung gilt:  $\frac{(\text{Na-Salz})}{(\text{K-Salz})} = \frac{\text{Na}^+}{\text{K}^+}$ , sind die Ionenfraktionen von Natrium und Kalium berechnet worden. Es zeigt sich, daß die Natriumionenfraktion mit der Gesamtsalzkonzentration der Lsg. wächst. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 39—49. Januar 1913. [15/11. 1912.] Urbana, Ill.) LEIMBACH.

Paul Pascal und Léon Normand, *Einfluß der chemischen Konstitution auf die thermischen Eigenschaften der binären Gemische.* (I. Mitteilung.) Studiert wurden die binären Gemische aromatischer Verbindungen der allgemeinen Formel R- $\alpha$ -R' und R- $\alpha$ - $\beta$ -R', wo R und R' aromatische Kerne,  $\alpha$  und  $\beta$  eine der folgenden Atomgruppen, bezw. Atome: —CH<sub>2</sub>—, —CH=, —C≡, —NH—, —N=, —O—, bedeuten. In Frage kommen Dibenzyl, Stilben, Tolan, Hydrazobenzol, Azobenzol, Benzylanilin, Benzalanilin, Phenylbenzyläther, Benzolazonaphthalin u. Azonaphthalin. Der Zweck der Arbeit war, festzustellen, ob sich Mischkristalle bilden, in welchen Grenzen diese Erscheinung auftritt, und ob eine Beziehung zwischen der Struktur der Bestandteile des binären Gemisches einerseits und der Natur der Synkristallisation u. der Ausdehnung dieser Erscheinung andererseits existiert. — Bestimmt wurden vorerst die Anfangs- und Endpunkte der EE. der binären Gemische von Dibenzyl mit Stilben, Tolan, Hydrazobenzol, Azobenzol, von Stilben mit Tolan, Azobenzol, Hydrazobenzol, von Tolan mit Azo- und Hydrazobenzol, von Azobenzol mit Hydrazobenzol. Die aus den erhaltenen Werten konstruierten Kurven führten zu folgenden Resultaten.

Die symm. Verb. des Typus R- $\alpha$ -R', zu zweit genommen, liefern stets eine fortlaufende Reihe von Mischkristallen; wahrscheinlich sind sie alle im strengsten Sinne des Wortes isomorph. Besitzen die beiden Bestandteile des binären Gemisches eine große chemische Verwandtschaft, so zeigt die Schmelzkurve im allgemeinen kein Minimum. In dem Maße, wie die Verschiedenheiten in der Konstitution oder Struktur der beiden Bestandteile sich verstärken, verflachen u. biegen sich die Kurven, um sich den Minimumkurven zu nähern. Wenn dagegen die Zentralatome und deren Bindungsweise bei den beiden Bestandteilen des binären Gemisches verschieden sind, so zeigt die Schmelzkurve stets ein Minimum. In dem Maße, wie die Verschiedenheiten sich verstärken, verändert der Liquidus seine Form, um in der Nähe des Minimums einen Winkel zu bilden, welcher demjenigen der Kurven mit einem eutektischen Punkt gleicht. Diese Erscheinung ist besonders ausgeprägt bei dem Gemisch von Hydrazobenzol und Tolan. Das Hydrazobenzol besitzt, vermutlich infolge des leichten Eintrittes der Benzidinumlagerung, die Neigung, die Kurve stärker einzudrücken, als zu erwarten ist. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 151—61. 20/2. Lille. Fak. d. Wiss.) DÜSTERBEHN.

A. Batschinski, *Die molekulare Assoziation der Flüssigkeiten. I.* (Herrn D. Tyrer zur Erwiderung.) Vf. weist eine Kritik zurück, welche TYRER (Ztschr. f. physik. Ch. 80. 50; C. 1912. II. 664) an des Vfs. Methode zur Best. des Assozi-

ationsgrades (Ztschr. f. physik. Ch. 75. 665; C. 1911. I. 859) geübt hat. (Ztschr. f. physik. Ch. 82. 86—89. 21/1. 1913. [30/9. 1912.] Moskau. Univ.) LEIMBACH.

**A. Batschinski**, *Die molekulare Assoziation der Flüssigkeiten. II.* Es werden nach der früher angegebenen Methode (Ztschr. f. physik. Ch. 75. 665; C. 1911. I. 859) die Assoziationsfaktoren für 6 Alkohole und 4 SS. berechnet. Dabei wird der Wert der metakritischen Temp.  $T$  für Propylalkohol nach der l. c. angegebenen

Formel  $\frac{T \rho_k^{1/7}}{(\eta T^3)^{2/7}} = 16,31$ , für die anderen Substanzen, von denen die kritische

Dichte  $\rho_k$  unbekannt ist, nach der Formel  $T \left[ \frac{\rho_k}{(\eta T^3)^2} \right]^{1/7} = 19,4$  gewonnen. Die

Viscosität  $\eta$  wird nach der Formel  $\eta = \frac{C}{(1 + bT)^n}$  berechnet. Es ergeben sich

dann für *Propylalkohol* bei den Temp.  $t^\circ$  16,4, 46,3, 78,3° als metakritische Temp.  $T$  entsprechend 878,1, 781,3, 707,4°, als Assoziationsfaktoren  $x$  5,03, 3,99, 3,15. Für *Isopropylalkohol* sind die entsprechenden Werte  $t^\circ$  16,3, 46,3, 78,3;  $T$  914,3, 778,6, 684,5;  $x$  6,33, 4,51, 3,23. — *Butylalkohol*  $t^\circ$  17,4, 45,7, 77,9;  $T$  959,4, 849,4, 760,7;  $x$  4,79, 3,81, 3,03. — *Isobutylalkohol*  $t^\circ$  16,2, 46,4, 78,4;  $T$  1058, 886,5, 768,1;  $x$  6,50, 4,70, 3,49. — *Amylalkohol*,  $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ ,  $t^\circ$  16,4, 46,3, 78,3;  $T$  1082, 918,1, 803,3;  $x$  5,44, 4,00, 3,03. — *Allylalkohol*  $t^\circ$  14,8, 46,4, 78,4;  $T$  767,7, 700,0, 654,9;  $x$  3,55, 2,93, 2,49. — *Ameisensäure*  $t^\circ$  16,8, 46,4, 79,8;  $T$  783,1, 725,1, 690,6;  $x$  3,80, 3,11, 2,68. — *Propionsäure*  $t^\circ$  16,6, 46,4, 79,6, 132,5;  $T$  698,9, 678,1, 665,3, 656,6;  $x$  2,48, 2,35, 2,28, 2,26. — *Buttersäure*  $t^\circ$  15,0, 46,5, 78,6, 132,3;  $T$  778,6, 736,9, 711,9, 689,5;  $x$  2,63, 2,38, 2,21, 2,08. — *Isobuttersäure*  $t^\circ$  16,0, 46,4, 78,4, 132,2;  $T$  743,4, 712,0, 692,0, 674,7;  $x$  2,54, 2,37, 2,24, 2,15.

Aus den kritischen Atomvolumina der Elemente O und H (l. c.) berechnet sich das kritische Molekularvolumen von Wasser  $Mv_k = 31,1 + 2 \cdot 15 = 61,1$ , die

kritische Dichte  $\rho_k = \frac{18}{61,1} = 0,295$ , damit die Werte der metakritischen Temp.

$T$  für 0, 20, 40, 60, 80, 100° entsprechend = 752, 678, 635, 609, 592, 582. Aus der Übereinstimmung der so berechneten kritischen Temp. mit den früher (l. c.) mitgeteilten ergibt sich auch eine Bestätigung der l. c. mitgeteilten Assoziationsfaktoren. (Ztschr. f. physik. Ch. 82. 90—92. 21/1. 1913. [30/9. 1912.] Moskau. Univ.)

LEIMBACH.

**J. L. Andreae**, *Eine Methode zur Dichtebestimmung fester Körper.* Das Charakteristische der neuen Methode zur Best. der D. aller ll. festen Körper ist darin zu erblicken, daß man im Dilatometer Krystalle sich bilden läßt, u. zwar derartig, daß sie keine Luft in oder zwischen sich einschließen können, u. die Menge Mutterlauge, welche sich in und zwischen den Krystallen befindet, genau bestimmt ist. In den Teil „ $cd$ “ des dabei benutzten, genau gewogenen App. (Fig. 15) aus dünnwandigem Glas füllt man 20—40 g des sorgfältig getrockneten Salzes, bei Hydraten nach Feststellung des Wassergehaltes, wägt wieder, löst das Salz, welches teilweise durch das 10 cm lange, innen 3 mm weite, mit Gradeinteilung versehene Rohr „ $bc$ “ nach dem 10—20 ccm fassenden Teil „ $ab$ “ gefallen ist, unter Erwärmung in W. ganz auf, so daß „ $ab$ “ und ein Teil der offenen Röhre mit h. konz. Lsg. gefüllt ist. Der App. wird jetzt schief in einem Stativ eingeklemmt und bei „ $cd$ “ mit einem kleinen Flämmchen erwärmt. Die Lsg. setzt infolge der langsamen Verdampfung dann in „ $ab$ “ Krystalle ab, von dort steigt kältere, wenig konz. Lsg. nach „ $cd$ “, h., konz. Lsg. fällt von dort nach „ $ab$ “. Ist „ $ab$ “ und ein Teil von „ $bc$ “ mit Krystallen angefüllt, so entfernt man den Rest der Lsg. mittels feiner Pipette, wäscht mit W. nach, bestimmt noch

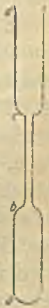


Fig. 15.

die Menge des so entfernten Salzes und wägt nach Trocknen von „c d“ den App. noch einmal, um festzustellen, wie viel  $W$  das Salz aufgenommen hat. Luftblasen befinden sich nicht zwischen den Salzteilen. Schließlich wird bei konstanter Temp., bei der sich Krystalle bilden können, aus dem Niveau der Fl. das Gesamtvolumen von Krystallen und gesättigter Lsg. berechnet.

Ist  $s$  die Löslichkeit des Salzes,  $d_i$  die Dichte der gesättigten Lsg., so ist das Gewicht des Salzes in der Lsg.  $S_i = s + \frac{W}{100}$ , das Gewicht der Lösung ist  $W + S_i$ , u. ihr Volumen  $V_i = (W + S_i) : d_i$ . Die Dichte der homogenen Krystallsubstanz ist daher  $D = (S - S_i) : (V - V_i)$ , wenn  $S$  die totale Salzmenge und  $V$  das Gesamtvolumen von Krystallen und Lsg. darstellt.

Die mit der neuen Methode bei einer Reihe von Salzen erhaltenen Resultate stimmen mit höchstens  $\frac{5}{1000}$  Differenz mit den nach der vom Vf. modifizierten Schwebemethode (Ztschr. f. physik. Ch. 76. 491; C. 1911. I. 1621) erhaltenen überein. Es beträgt die D. für homogene Krystalle nach der Schwebemethode, bezw. der neuen Methode bei *Kaliumnitrat*,  $\text{KNO}_3$ , 2,1046, bezw. 2,1048; *Kaliumchlorat*,  $\text{KClO}_3$ , 2,3383, bezw. 2,3385; *Natriumnitrat*,  $\text{NaNO}_3$ , 2,2612, bezw. 2,2607. *Natriumsulfatdekahydrat*,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , 1,4665, bezw. 1,4665; *Kaliumsulfat*,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , 2,6616, bezw. 2,6618. *Magnesiumsulfatheptahydrat*, 1,6781, bezw. 1,6780. (Ztschr. f. physik. Ch. 82. 109—14. 21/1. 1913. [Nov. 1912.] Leiden.)

LEIMBACH.

**Carl L. Wagner**, *Über zeitliche Hydrolyse*. Nach einer kurzen Übersicht über die bisherigen Theorien der zeitlichen Hydrolyse gibt Vf. eine neue Erklärung für Lsgg. solcher Salze, bei denen das eine Hydrolysenprod. in kolloider Form auftritt, und teilt Verss. mit Eisenammoniumalaun und Eisenchlorid zur Prüfung der Theorie mit. Die Änderung des elektrischen Leitvermögens mit der Zeit ist nach Vf. durch die Änderung der Dispersität des Kolloids und der Adsorption des anderen Hydrolysenprod. bedingt. Zusatz von Schutzkolloiden verlangsamt die zeitliche Hydrolyse, während Zusatz eines fällenden Ions ( $\text{SO}_4''$ ) sie beschleunigt. Ausflockung des Kolloids durch  $\text{SO}_4''$  hat nach Ablauf der zeitlichen Hydrolyse ein allmähliches Abnehmen der elektrischen Leitfähigkeit zur Folge (Adsorption des fällenden Elektrolyten). Infolge der Empfindlichkeit der Wrkg. von  $\text{SO}_4''$  bietet die Verfolgung der zeitlichen Hydrolyse des Eisenchlorids eventuell einen Weg zum *Nachweis außerordentlich kleiner Mengen  $\text{SO}_4''$* , sowie voraussichtlich auch *anderer mehrwertiger Anionen*. (Monatshefte f. Chemie 34. 95—170. 9/1. 1913. [11/7.\* 1912.] Prag. Physik.-chem. Inst. der deutschen Univ.)

GROSCHUFF.

**S. Monstrow**, *Zur Kenntnis der Körper mit großen Werten des Koeffizienten der inneren Reibung*. 6. *Versuche der Bestimmung einiger mechanischer Eigenschaften des Asphalts*. (Vgl. 5., WEINBERG, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. Phys. Tl. 44. 252; C. 1912. I. 1328.) Eine Mischung von 10 Tln. *Asphaltstein* mit 1 Tl. zerkleinertem *Goudron*, gemischt mit *Petroleumgoudron*, dient als sog. *Mastix* zur Verb. von Wasserleitungsrohren. Dieselbe zeichnet sich durch geringe Widerstandsfähigkeit gegenüber geringen, aber ständigen inneren Drucken aus. Auf Veranlassung von WEINBERG versucht Vf., denjenigen Grenzdruck zu bestimmen nach der Überschreitung, von welchem ein langsames Fließen der Mastix beginnt. Es wird für die Unters. die Methode der Torsion von Zylindern benutzt, nach welcher bereits früher WEINBERG die innere Reibung des Eises bestimmte (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. Phys. Tl. 38. 261; C. 1907. I. 211). Untersucht wurden Zylinder bestehend aus 1 Tl. Goudron und 3 Tln. Mastix. Es sind folgende Werte der inneren Reibung erhalten worden ( $P$  = das wirkende Gewicht in g,  $T$  = Temp.):  $P = 115$ ,  $T = 22$ ,  $\eta = 7,815$ ;  $P = 214$ ,  $T = 17$ ,  $\eta = 4,016$ ;  $P = 314$ ,  $T =$



16,  $\eta = 3,246$ . Die Abhängigkeit der inneren Reibung von der Temp. läßt sich wiedergeben durch  $\eta_{\theta} = \eta_{\theta_0} \cdot a^{\theta_0 - \theta}$ , wobei für  $a$  der Wert 1,362 gefunden wurde. Belastungen bis zu 85 g bewirken nur elastische Deformationen, bei höheren Belastungen zeigen sich plastische Deformationen. Für *Asphalt* ist der Verschleissmodul gleich 4800 kg/qcm gefunden worden. Desgleichen wird die innere Reibung und deren Abhängigkeit von der Temp. für Mastix allein bestimmt. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. Phys. Tl. 44. 492–502. Dezember 1912. [August 1911.] Mikulino-Gorodischtsche.) FISCHER.

**B. Weinberg**, 7. *Zu der Abhandlung von Monstrow: „Versuche der Bestimmung einiger mechanischer Eigenschaften des Asphalts“.* (Vgl. vorst. Ref.) Vf. berechnet die Resultate der Messungen von MONSTROW nach der Methode der kleinsten Quadrate und findet für die *Elastizitätsgrenze* der Mischung aus 3 Tln. Mastix und 1 Tl. Goudron den Wert  $K = 3900$  Dyn/qcm. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. Phys. Tl. 44. 503–4. Dezember [25/5.] 1912. Tomsk.) FISCHER.

**A. Miloradow und N. Tolmatschew**, *Zur Kenntnis der Körper mit großen Werten des Koeffizienten der inneren Reibung. 8. Die innere Reibung des Asphalts.* (Vgl. vorst. Ref.) Nach derselben Methode wie MONSTROW und WEINBERG bestimmen Vf. die innere Reibung des *Asphalts* (Goudrons) und der Mischungen von Goudron, Mastix u. Sand. Sie finden, daß der Asphalt dem Gesetz von SCHWEDOW gehorcht. Die *Elastizitätsgrenze* beträgt einige zehn Gramm pro qcm, und die innere Reibung ist der Größenordnung  $10^{10}$  g/cm·sec. Die *mechanischen Eigenschaften des Goudrons* sind abhängig von der Art der Behandlung desselben vor der Messung. Mischungen aus Goudron, Mastix und Sand besitzen einen Koeffizienten der inneren Reibung von der Größenordnung  $10^{12}$  g/cm·sec. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. Phys. Tl. 44. 505–13. Dezember [1/5.] 1912. Tomsk.) FISCHER.

**B. Weinberg**, *Untersuchung der Erscheinungen in Flüssigkeiten bei einseitiger Verschiebung.* Vorläufige Mitteilung. Bei allen gewöhnlich angewandten Methoden zur Unters. der *Kräfte der inneren Reibung* — bei Geschwindigkeiten, welche kleiner sind als die kritische, und den Kräften bei Verschiebungen, welche durch Wirbelbewegungen begleitet werden (Geschwindigkeiten größer als die kritische) — ist die Winkelgeschwindigkeit der Verschiebung in den verschiedenen Schichten einer Fl. nicht konstant. Diese Verschiedenheit ist besonders groß für den Fall des Fließens einer Fl. in einem Rohr und gering bei der Bewegung der Fl. in dem zylindrischen Raum, zwischen zwei coaxialen Zylindern, von welchen sich der eine in Ruhe befindet und der andere um eine gemeinsame Achse rotiert. Um die Verschiedenheit der Winkelgeschwindigkeiten noch kleiner zu gestalten, versuchte Vf., die Erscheinungen in einer Fl., welche sich zwischen zwei parallelen kreisrunden Flächen infolge der Capillarität befindet, zu untersuchen. Die obere kreisrunde Fläche war an einem Drahte aufgehängt, dessen Drehungswinkel die auf diese Fläche ausgeübte Kraft angab. Die untere Kreisfläche konnte um eine vertikale Achse in Rotation versetzt werden. Bei dieser Art der Bewegung differieren Winkelgeschwindigkeiten der Verschiebung einer Fl. an dem inneren und äußeren Rande der kreisrunden Flächen um  $\frac{100(R_1 - R_2)}{R_1}$ , wo  $R_1$  und  $R_2$  der äußere und innere Radius der Kreise bedeuten. Die nach dieser Methode ausgeführten Messungen haben ergeben, daß: das Verhältnis der Kraft zur Winkelgeschwindigkeit der Verschiebung bis zu einer kritischen Geschwindigkeit eine Konstante ist; daß der Koeffizient der *inneren Reibung des W.* mit demjenigen nach anderen Methoden

bestimmten koindiziert, und daß bei einer praktisch homogenen Verschiebung die kritische Winkelgeschwindigkeit deutlich kleiner wird mit der Dicke der Schicht. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. Phys. Tl. 44. 514—15. Dezember [15/4.] 1912. Tomsk.) FISCHER.

**Petru Bogdan**, *Bemerkung über die Berechnungsweise der Capillaritätskonstante. Die Regel von Eötvös-Ramsay. Der Kompressibilitätskoeffizient der Flüssigkeiten.* An einem Zahlenmaterial, welches RAMSAY u. SHIELDS (Ztschr. f. physik. Ch. 12. 433; C. 93. II. 708. 1043) bei einer Unters. von Essigsäureäthylester, Kohlenstofftetrachlorid, Äthyläther, Ameisensäuremethylester, Bzl. und Chlorbenzol erhalten haben, wird gezeigt, daß man die Capillaritätskonstante mit der Formel  $\gamma = \frac{1}{2} g r h \rho$  berechnen kann, und daß man die DD. von der Fl.-D. nicht abzuziehen braucht. Die Abnahme der mit diesen  $\gamma$ -Werten berechneten Oberflächenenergie  $\gamma v^{2/3}$  erfolgt für die sog. „nicht assoziierten“ Fll. linear nach der Formel:  $\gamma v^{2/3} = A(t_k - t)$  zwischen den Elastizitätskoeffizienten der Fll., dem inneren Druck u. dem Dampfdruck besteht die Beziehung  $E = P + p$ . Bei niedrigen Temp. ist  $p$  klein gegenüber  $P$ , also  $E = P$ .  $E$  ist ein Druck, seine Dimension ist  $ML^{-1}T^{-2}$ . Der Kompressibilitätsfaktor ist  $\beta = \frac{1}{E} = \frac{1}{P}$  oder das Prod. aus dem inneren Druck und dem relativen Kompressibilitätskoeffizienten ist gleich 1,  $P\beta = 1$ .

Aus einer Betrachtung „assoziierter Fll.“ ergibt sich allgemein, daß die Änderung von  $\gamma v^{2/3}$  mit der Temp. für alle fl. Substanzen durch eine Formel  $\gamma v^{2/3} = \tau(K - B\tau^m)$  gegeben werden kann.  $K$  ist nahezu 2,1;  $m$  variiert von Substanz zu Substanz ( $m = 1, \frac{1}{3}, \frac{3}{4}$  etc.).  $B$  ist eine Konstante; ist  $B = 0$ , so ist  $\gamma v^{2/3} = K\tau$  und nimmt linear mit der Temp. ab. Die  $\gamma v^{2/3}$ -Werte des Benzols sprechen gegen die Einteilung der Fll. in „assozierte“ und „nichtassozierte“; sie werden durch eine Formel  $(2,163 - 0,02\tau^{1/3})\tau$  besser wiedergegeben als durch die lineare Formel  $2,06(288,5 - t)$ . (Ztschr. f. physik. Ch. 82. 93—108. 21/1. 1913. [3/10. 1912.] Jassy. Rumänien. Univ.) LEIMBACH.

**R. A. Millikan**, *Brownsche Bewegungen in Gasen bei niedrigen Drucken.* Der Vf. erörtert die Fortschritte, welche die Öltröpfchenmethode für die Unters. der Brownschen Bewegung gebracht hat. Die mittlere BROWNSCHE Verschiebung wird gegeben durch die Gleichung:  $\bar{D} = \sqrt{\frac{4}{\pi} \frac{RT(v_1 + v_2)t}{F(Ne)}}$ . Hierin ist:  $R$  die Gas-konstante,  $T$  die absolute Temp.,  $N$  die Zahl der Moleküle pro Grammolekül,  $F$  die Intensität des elektrischen Feldes,  $e$  die elektrische Elementarladung,  $(v_1 + v_2)$  der größte gemeinschaftliche Nenner der Serienwerte für die Summe der Geschwindigkeiten  $v_1 + v_2$ , wenn der Tropfen seine Ladung durch Ionenaufnahme verändert. Diese Gleichung unterscheidet sich von den früheren BROWNSCHEN Bewegungsgleichungen dadurch, daß sie vollständig unabhängig von Hypothesen über Dichte oder Struktur des BROWNSCHEN Teilchens etc. ist. Sie enthält nur Größen, die genau meßbar sind, und sie führt stets zu Werten von  $\bar{D}$ , die mit den beobachteten gut übereinstimmen. Als weiterer Fortschritt in der Unters. der BROWNSCHEN Bewegung ist anzusehen, daß die Öltröpfchenmethode es möglich macht, ein Teilchen eine bestimmte Zeit in einem Gas bei jedem Druck von 1 mm aufwärts unter Beobachtung zu haben. Der Vf. gibt eine Tabelle, aus welcher die Zunahme von  $\bar{D}$  bei abnehmendem Druck (760 — 1 mm) für sehr kleine Tröpfchen (Durchmesser 0,00003 cm) zu entnehmen ist. (Le Radium 10. 15—16. Jan. 1913. [31/12. 1912.] Chicago. Univ. RYERSON Lab.) BUGGE.

Sven Odén und E. Ohlon, *Zur Kenntnis des reversiblen Koagulationsprozesses*. Es wurde bei Wiederholung früherer Verss. (vgl. ODÉN, Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 9. 100; C. 1911. II. 1768) geprüft, ob die Teilchenzahl solcher dispersen Systeme, welche bei konstantem Volumen des Dispersionsmittels einer reversiblen Koagulation und nachheriger Auflösung unterworfen werden, konstant bleiben, oder ob bei wiederholter Koagulation Veränderungen des Dispersitätsgrades in der einen oder anderen Richtung auftreten. Die Sole, welche zur Unters. in dieser Hinsicht verwendbar sind, müssen sich teils vollständig koagulieren lassen und eine gute Abtrennung des Koagulats gestatten, teils aus sichtbaren Submikronen zusammengesetzt sein. Es wurden verwendet die *Hydrosole des Schwefels* (dargestellt durch Einleiten von  $H_2S$ -Gas in schweflige S. und durch fraktionierte Koagulation mit  $NaCl$  möglichst gleichkörnig gestaltet) und *des Silbers*, letzteres dargestellt nach der Ferrocitratmethode und mit Ammoniumnitrat koaguliert. — Die Versuche zeigen, daß bei reversiblen Koagulationen derselben die Teilchenzahl keine innerhalb der Versuchsfehler bemerkbare Veränderung aufweist, was die Annahme sehr wahrscheinlich macht, daß bei den reversiblen Koagulationen die einzelnen Teilchen sich auch im Koagulum als individuelle Teilchen vorfinden und beim Koagulieren keine Verschmelzung erfahren. — Anstatt die Sole mit Wasser zu behandeln, wurden Lösungen des betreffenden Koagulats von geringerer Konzentration zugesetzt. Diese Verss. zeigen, daß ein geringerer Elektrolytgehalt des Dispersionsmittels keinen verminderten Einfluß auf die Teilchenzahl ausübt, solange der Elektrolytgehalt nicht solche Werte annimmt, daß er auch im Sol eine partielle Koagulation hervorrufen würde, und sprechen somit im Anschluß an obige Resultate zugunsten der Ansicht, daß die Teilchen bei der Koagulation ihre individuellen Umgrenzungen bewahren und nur aneinander haften bleiben. (Ztschr. f. physik. Ch. 82. 78—85. 21/1. 1913. [23/9. 1912.] Uppsala.)

BLOCH.

K. Jabłozyński, *Bildungsgeschwindigkeit von Niederschlägen*. Bei der erst allmählich eintretenden B. eines Nd. in zusammengewaschen verd. Lsgg. von  $AgNO_3$  und  $NH_4Cl$  spielt die *Diffusion* infolge von Konzentrationsunterschieden, welche in der Umgebung der zuerst gebildeten  $AgCl$ -Körner auftreten müssen, die Hauptrolle; unterstützt wird sie von der sog. BROWNSchen Bewegung der Körner. Mit dieser Auffassung stehen die nachfolgenden Beobachtungen in Einklang. Die *Bildungsgeschwindigkeit des Chlorsilbers* wurde in der Zunahme der Trübung gemessen. Selbst ein sehr geringer Überschuß von  $NH_4Cl$  über das einfache molekulare Verhältnis verlangsamt die Bildungsgeschwindigkeit des  $AgCl$  außerordentlich stark. Die Kurve der Bildungsgeschwindigkeit geht aber bald durch ein Minimum, und wenn auf 1 Mol.  $AgNO_3$  etwa 100 Mol.  $NH_4Cl$  kommen, erfolgt die B. momentan. Das wird erklärt durch eine Vergrößerung der  $Cl^-$ -Konzentration infolge des Zusatzes des  $NH_4Cl$ , aber auch durch die lösende Wrkg. des  $NH_4Cl$  auf das  $AgCl$ , welche auf der B. eines Doppelsalzes beruht. Ein Überschuß von  $AgNO_3$  wirkt aus den entsprechenden Gründen heraus ebenso auf die Bildungsgeschwindigkeit des  $AgCl$  ein. Zusatz von Ammoniak begünstigt die B. des Nd. sehr stark; wie das  $AgNO_3$  und das  $NH_4Cl$ , bildet es mit  $AgCl$  eine hydrolysierbare Doppelverb. Natriumthiosulfat, dessen Doppelverb. mit  $AgCl$  nicht hydrolysierbar ist übt einen verzögernden Einfluß aus. Ebenso wirkt A., weil er die Diffusionsgeschwindigkeit verlangsamt. Mit der Temperaturerhöhung um je  $10^\circ$  wächst die Bildungsgeschwindigkeit für  $AgCl$  um rund  $100\%$ . Das ist mehr, als man erwarten konnte, auch wenn man in Betracht zog, daß Temperaturerhöhung den Ionisationsgrad, die Löslichkeit, die Diffusionsgeschwindigkeit, sowie die BROWNSche Bewegung steigert. Der Nd. von *Bromsilber* bildet sich zweimal langsamer als der von Chlorsilber. Das steht mit der Annahme, daß die B. des Nd.

auf einer Übersättigungserscheinung beruhe, in gewissem Gegensatze. (Ztschr. f. physik. Ch. 82. 115—21. 21/1. 1913. [25/11. 1912.] Freiburg [Schweiz] und Basel.)

LEIMBACH.

**R. Kremann und F. Noss**, *Zur Theorie des Skinner-Caseschen elektrolytischen Thermoelements  $\text{Sn}/\text{CrCl}_3/\text{Pt}$  und über andere Elemente vom analogen Typus. I. Das Element  $\text{Sn}/\text{CrCl}_3/\text{Pt}$  oder Kohle.* Läßt man ein mit reiner  $\text{CrCl}_3$ -Lsg. (5 Mol. in 100 Mol. W.) beschicktes  $\text{Sn}/\text{CrCl}_3/\text{Pt}$ - oder Kohleelement bei Zimmertemp. arbeiten, so geht Sn so lange in Lsg., und reichert sich die Lsg. mit zweiwertigen  $\text{Cr}^{++}$ -Ionen so lange an, bis der Sättigungswert der Lsg. an Sn bei Zimmertemp. erreicht ist. Hierbei sinkt die EMK. stetig (und zwar anfangs sehr rasch) und strebt dem Nullwert zu. Bei höherer Temp. wird, da derselben eine größere Sn-Löslichkeit u. Reduktionsfähigkeit der  $\text{Cr}^{++}$ -Ionen entspricht, eine weitere Arbeitsfähigkeit des bei Zimmertemp. erschöpften Elementes und ein Hinaufschnellen der EMK. bewirkt. Kühlt man ein solches Element, nachdem die EMK. auch bei höherer Temp. gleich Null geworden, ab, dann bleibt die EMK. während der ganzen Abkühlung gleich Null, indem die Lsg. während der Abkühlung stets den Sättigungszustand an Sn durchläuft. Die EMK. ist bei Verwendung von Kohle- und Platinelektroden praktisch gleich; es liegt deshalb bei der positiven Elektrode eine unangreifbare Elektrode vor. Die Verminderung der EMK. ist auf einen Oxydations-Reduktionsvorgang, ähnlich wie bei dem Bunsenelement  $\text{Zn}/\text{CrO}_3/\text{C}$ , zurückzuführen, indem die zweiwertigen  $\text{Sn}^{++}$ -Ionen an der negativen Sn-Elektrode in Lsg. gehen, während die dreiwertigen  $\text{Cr}^{+++}$ -Ionen an der positiven C- oder Pt-Elektrode in zweiwertige  $\text{Cr}^{++}$ -Ionen verwandelt werden. Im Gegensatz zu dem Bunsenelement ist das Oxydations-Reduktionsgleichgewicht des SKINNER-CASESchen Elementes stark temperaturvariabel. Bei Ersatz von Sn durch Sn-Amalgam tritt in dem Element keine prinzipielle Änderung ein.

Läßt man das Element längere Zeit bei Luftzutritt arbeiten, so beobachtet man eine Abscheidung von in SS. unl. Chromoxyd,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , das offenbar infolge Oxydation von  $\text{CrCl}_3$  durch den Luftsauerstoff entsteht. Abgesehen von dieser sekundären Störung tritt eine neue Arbeitsfähigkeit des auf Zimmertemp. abgekühlten Elementes bei erneutem Erhitzen ein. Infolge des Auftretens von Lokalaktion kann nur ein kleiner Teil der Arbeitsfähigkeit der Rk. zu elektrischer Arbeitsleistung verwendet werden. Bei höherer Temp. nimmt die Lokalaktion zu.

II. *Andere neue Elemente vom Skinner-Case-Typus.* 1. *Die Kombination  $\text{Cu}/\text{CrCl}_3$  und das Element  $\text{Cu}/\text{CrCl}_3/\text{C}$ .* Kupfer löst sich in mit der Temp. steigendem Maße in  $\text{CrCl}_3$ -Lsgg. in Form von  $\text{CuCl}$ . Das neue Element verhält sich dem von SKINNER und CASE analog. Beim Arbeiten an der Luft bildet sich ein aus  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  u.  $\text{CuCl}$  bestehender Schlamm. — 2. *Die Kombination  $\text{Sn}/\text{FeCl}_3$*  ist nicht brauchbar, da bereits bei gewöhnlicher Temp. praktisch das gesamte  $\text{FeCl}_3$  durch Sn zu  $\text{FeCl}_2$  reduziert wird. — 3. *Die Kombination  $\text{Sn}/\text{VCl}_3$  und die Kette  $\text{Sn}/\text{VCl}_3/\text{C}$ .* Die Kombination  $\text{Sn}/\text{VCl}_3$  zeigt Temperaturvariabilität. Die Stromlieferung ist stärker als in den anderen untersuchten Fällen. An der Luft wird ebenfalls, aber ohne B. eines Nd., Sauerstoff aufgenommen; die EMK. fällt nicht ganz auf Null, sondern steigt nach Erreichen eines Minimalwertes wieder etwas an. Die Stromlieferung ist beim zweiten Erhitzen geringer als beim ersten. — 4. *Die Kombination  $\text{Ag}/\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  und die Kette  $\text{Ag}/\text{Cr}(\text{NO}_3)_3/\text{C}$ .* Silber geht in  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ -Lsgg. in mit der Temp. steigendem Maße in Lsg. Die EMK. der Kette ist anfangs (infolge einer Passivitätserscheinung der Ag-Elektrode) klein, steigt jedoch rasch auf einen praktisch konstanten Endwert. Nach Sättigung der Lsg. mit Ag nimmt die EMK. wieder ab. Das gebildete  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  ist so unbeständig, daß es unter Atmosphärendruck (möglicherweise auch unter  $\text{O}_2$ -Aufnahme) zerfällt, so daß keine nennenswerte dauernde Anreicherung von  $\text{Cr}^{++}$ -Ionen erfolgt, und die

Stromlieferung gering ist. Beim Sättigen von  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ -Lsg. mit Ag bilden sich geringe Mengen Stickoxyde. — 5. System  $\text{FeCl}_3/\text{Cu}$ . Die in Lsg. gehende Kupfermenge variiert mit der Temp. wenig. Außerdem scheidet sich festes  $\text{CuCl}$  aus, so daß das System auch aus diesem Grunde zu Ketten vom Typus SKINNER-CASE nicht geeignet erscheint. (Monatshefte f. Chemie **34**. 7—67. 9/1. 1913. [20/6.\* 1912.] Graz. Chem. Inst. d. Univ.) GROSCHUFF.

A. P. Laurie, *Voltazellen, welche dasselbe Salz in zwei verschiedenen Lösungsmitteln enthalten*. Schüttelt man 2 nicht mischbare Fl. mit einem in beiden im bestimmten Verhältnis l. Salze, so entsteht zwischen zwei in die entmischten Fl. getauchten Elektroden kein elektrischer Strom. Bei mischbaren Lsgg., die man aber durch ein Lösungsmittel, das sich mit keiner der Lsgg. mischt, trennen muß, entsteht EMK. zwischen den Elektroden. Es werden einige Beispiele angeführt. Als Energiequelle für eine solche Zelle, die exotherm ist, und in der das Salz auf beiden Seiten gesättigt ist, wird die Wärme vermutet, die frei wird beim Wandern der mit Ionen beladenen Lösungsmittel quer durch die Zwischenschicht. (Chem. News **107**. 26—28. 17/1. 1913. [10/12.\* 1912.]) LEIMBACH.

Gilbert N. Lewis, *Die Aktivität der Ionen und der Dissoziationsgrad starker Elektrolyte*. Das Hauptaugenmerk ist in vorliegender Arbeit auf die Eigenschaften der starken einwertigen Elektrolyte gerichtet, wie  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{CsBr}$ ,  $\text{RbBr}$ ,  $\text{CsJ}$ ,  $\text{RbJ}$ ,  $\text{CsCl}$ ,  $\text{RbCl}$ ,  $\text{TlCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Br}$ ,  $\text{KBr}$ ,  $\text{NH}_4\text{J}$ ,  $\text{KJ}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{CsNO}_3$ ,  $\text{RbNO}_3$ ,  $\text{TlNO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{KSCN}$ ,  $\text{KClO}_3$ ,  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{TeF}$ ,  $\text{KBrO}_3$ ,  $\text{KF}$ ,  $\text{NaBr}$ ,  $\text{NaJ}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaNNO}_3$ ,  $\text{LiBr}$ ,  $\text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_3$ ,  $\text{LiJ}$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{KJO}_3$ ,  $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{NaF}$ ,  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_3$ ,  $\text{NaJO}_3$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{LiJO}_3$ ,  $\text{NaH}_3\text{P}_2\text{O}_7$ . Eine große Zahl der Chloride, Bromide und Jodide sind gleichmäßig dissoziiert, während Nitrate, Chlorate und Bromate und Salze von Silber und Thallium etwas weniger dissoziiert sind. Der Dissoziationsgrad einwertiger Salze ist wahrscheinlich viel geringer, als man gewöhnlich annimmt. Wenn wir annehmen, daß  $\text{KCl}$  bei 0,1-molekularer Lsg. zu 75%, bei 0,05-molekularer Lsg. zu 82% und bei 0,02-molekularer Lsg. zu 89% dissoziiert ist, so ist in allen Fällen bis zu einer wenige Hundertstel molaren Lsg. u. wahrscheinlich in den meisten Fällen bis zu zehntel-molarer Lsg. die Aktivität der Ionen der berechneten Konzentration proportional. Die gewöhnliche Abweichung der starken Elektrolyte von dem Massenwirkungsgesetz ist danach hauptsächlich einem allgemeinen Anwachsen der Ionenbeweglichkeit mit der wachsenden Gesamtionenkonzentration zuzuschreiben. (Journ. Americ. Chem. Soc. **34**. 1631—44. Dezember [14/6.] 1912. Boston. Research Lab. of Physical Chem. of the Massachusetts. Inst. of Technology.) LEIMBACH.

A. Springer jun. und Harry C. Jones, *Eine Untersuchung der Leitfähigkeit und Dissoziation gewisser organischer Säuren in wässriger Lösung bei verschiedenen Temperaturen*. Es wird die molekulare Leitfähigkeit bei Verdünnungen 32, 128, 512, 1024 und 2048 und Temp. 0, 15, 25, 35, 50 und 65° gemessen, die Temperaturkoeffizienten u. die prozentuale Dissoziation, auch die Dissoziationskonstanten bestimmt für *Dichloressigsäure*, *Phenyllessigsäure*, *Äthylmalonsäure*, *Isopropylmalonsäure*, *Butylmalonsäure*, *Äthylmalonsäure*, *Benzylmalonsäure*, *Dimethylmalonsäure*, *Methyläthylmalonsäure*, *Diäthylmalonsäure*, *Dipropylmalonsäure*, *Brombernsteinsäure*, *Dibrombernsteinsäure*,  $\text{HOOC}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{COOH}$ , *Brenzschleimsäure*, *Phenylpropionsäure*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}:\text{C}\cdot\text{COOH}$ , *Salicylsäure*, *Acetylsalicylsäure*, *Sulfosalicylsäure*, *Anissäure*, *Vanillsäure*, *Metanilsäure*, *Sulfanilsäure*, *4,6-Dinitro-2-aminophenol*, *Hydrozimtsäure*, *Zimtsäure*, *o-Cumarsäure*, *o-Phthalsäure*, *Naphthionsäure*,  $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NH}_2)\text{SO}_3\text{H}$ . Die schon von WHITE und JONES (Amer. Chem. Journ. **44**. 198;

C. 1910. II. 1450) u. WIGHTMAN u. JONES (Amer. Chem. Journ. 46. 111; C. 1911. II. 850) festgestellten Tatsachen werden bestätigt, und es ergibt sich, daß die prozentualen *Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit organischer SS.* im allgemeinen klein und von derselben Größenordnung sind und mit steigender Temp. abnehmen. In Leitfähigkeitseinheiten ausgedrückt, nehmen die Temperaturkoeffizienten mit der Verdünnung rasch zu und mit steigender Temp. rasch ab. Je stärker die SS. sind, um so größer ist die Zahl der Leitfähigkeitseinheiten. Die prozentualen Temperaturkoeffizienten der Aminosäuren sind außergewöhnlich groß, und in Leitfähigkeitseinheiten ausgedrückt, wachsen sie mit steigender Temp.; das Verhalten dieser amphoterer Elektrolyte wird durch ihre innere salzbildende Kraft erklärt. Die Leitfähigkeit der meisten organischen SS. ist eine parabolische Funktion der Temp.; das ergibt sich aus einem Vergleich der beobachteten Werte mit dem nach der Formel:  $\lambda = a + bt - ct^2$  berechneten. Temperaturänderungen scheinen auf die relativen Stärken organischer SS. keinen Einfluß zu haben. Starke organische SS. gehorchen dem OSTWALDSchen Verdünnungsgesetz nicht. Die meisten zweibasischen SS. dissoziieren wie einbasische. Die Wanderungsgeschwindigkeit der Anionen organischer SS. ist eine Funktion der im Anion vorhandenen Anzahl Atome, und die  $\mu_{\infty}$ -Werte für zweibasische SS. können mittels dieses Prinzipes gefunden werden. Die Beziehung der Dissoziation organischer SS. zur Temperatur scheinen unregelmäßig zu sein. Im allgemeinen ist das Maximum der Dissoziation bei den angewandten Temp. erreicht worden. Nur bei den Aminosäuren wächst die Dissoziation bei Temp. höher als 50°. Isomere SS. verhalten sich in Rücksicht auf die Änderung ihrer Dissoziation nicht gleichartig. Vielleicht besteht aber bei einigen isomeren SS. eine Beziehung zwischen ihrem Verhalten und ihrer Struktur, sowie der Fähigkeit, innere Salze und Anhydride zu bilden. (Amer. Chem. Journ. 48. 411—53. November [Mai] 1912. JOHNS HOPKINS UNIV. Chem. Lab.)

LEIMBACH.

S. F. Howard und Harry C. Jones, *Die Leitfähigkeit, Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit und Dissoziation gewisser Elektrolyte in wässriger Lösung bei 35, 50 und 65°.* Die molekulare Leitfähigkeit bei 35, 50 und 65° wurde bestimmt und daraus die Temperaturkoeffizienten u. die prozentuale Dissoziation berechnet für *Natriumferrocyanid*,  $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , *Kaliumcarbonat*,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , *Kaliumpermanganat*,  $\text{KMnO}_4$ , *Dikaliumphosphat*,  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ , *Kaliumnatriumsulfat*,  $\text{KN}_2\text{SO}_4$ , *violettes Kaliumchromsulfat*,  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , *grünes Kaliumchromsulfat*, *Kaliumnickelsulfat*,  $\text{K}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , *violettes Ammoniumchromsulfat*,  $\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , *grünes Ammoniumchromsulfat*, *Calciumbromid*,  $\text{CaBr}_2$ , *Calciumchromat*,  $\text{CaCrO}_4$ , *Zinknitrat*,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ , *Zinkacetat*,  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , *Bleichlorid*,  $\text{PbCl}_2$ , *Bleiacetat*,  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , *Nickelacetat*,  $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ , *Uranylchlorid*,  $\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , *Uranyl-nitrat*,  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , *Uranylsulfat*,  $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , *Uranylacetat*,  $\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , *Salzsäure*,  $\text{HCl}$ , *Salpetersäure*,  $\text{HNO}_3$ , *Schwefelsäure*,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Es wurde festgestellt, daß *Doppelsalze* im allgemeinen kleinere *Leitfähigkeiten* haben, als die Summe der Leitfähigkeiten der sie bildenden Salze beträgt. Diese Unterschiede werden von der Temperatur wenig beeinflusst, werden aber mit größerer Verdünnung kleiner. In einzelnen Fällen wurde Hydrolyse festgestellt, u. ein Salz, das Dikaliumphosphat, zeigte einen Zeitfaktor. Die molekulare Leitfähigkeit, z. B. bei 35° und der Verdünnung 2 betrug erst 139,86, nach 1 Monat 197,54. Für verd. Lsgg. ist der Zeitfaktor kleiner; die Temperatur beeinflusst ihn wenig. Die Salze mit der größten Zahl Wassermolekülen  $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  haben die größten Temperaturkoeffizienten. Für Salze, welche keine Hydrolyse erleiden, wachsen die Temperaturkoeffizienten mit der Verdünnung. Die violetten Variationen von Ammonium- und Kaliumchrom-

alaun haben kleinere Leitfähigkeiten als die grünen Variationen; der Unterschied wir aber kleiner mit höherer Temperatur. Mit Ausnahme des Uranylacetats und des Dikaliumphosphats wurde eine Abnahme der prozentualen Dissoziation mit steigender Temperatur beobachtet. Nach 4 Wochen Stehen erwies sich auch das Dikaliumphosphat als normal. (Amer. Chem. Journ. 48. 500—36. Dez. [Mai.] 1912. JOHNS HOPKINS Univ. Chem. Lab.) LEIMBACH.

**W. Wien**, *Zur Theorie der elektrischen Leitung in Metallen*. Die DRUDESche Elektronentheorie der Metalle muß abgeändert werden, da sie mit den Ergebnissen der Strahlungstheorie, sowie mit den Messungen der spez. Wärmen bei tiefen Temp. unvereinbar ist. Unter Einführung einiger neuer Hypothesen, z. B. daß bei tiefen Temp. die Geschwindigkeit der Elektronen im Metall von der Temp. unabhängig wird, ferner unter Benutzung der Quantentheorie, wie sie kürzlich von DEBYE (S. 212) für feste Körper ausgebaut wurde, gelingt es dem Vf., die *Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes* durch eine Formel darzustellen, die durch die Verss. von KAMERLINGH-ONNES befriedigend bestätigt wird. Allerdings läßt sich auf Grund dieser Theorie die bekannte Beziehung zum Wärmeleitvermögen noch nicht erklären. (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1913. 184—200. [16/1.\*] Würzburg.) SACKUR.

**W. Romanow**, *Über selektive Absorption elektromagnetischer Wellen*. DRUDE hat zuerst nachgewiesen, daß manche Fl. elektrische Wellen stärker absorbieren, als ihrer Leitfähigkeit entspricht, und weitere Unterss. haben ergeben, daß hier ebenso wie bei Licht- und Wärmewellen eine selektive Erscheinung vorliegt. Zur quantitativen Best. der Abhängigkeit der Absorption von der Wellenlänge (50 bis 100 cm) verwendet Vf. ein Thermoelement und studiert die Absorption in *Methylalkohol, Äthylalkohol, Isobutylalkohol und Amylalkohol*. Alle diese Stoffe zeigen deutliche Maxima und Minima der Absorption in dem untersuchten Wellenlängengebiet, so daß das erhaltene Spektrum langer elektromagnetischer Wellen dem Spektrum der Wärmestrahlen ähnlich ist. Wegen der Dämpfung der elektrischen Wellen erscheinen die Absorptionsstreifen allerdings ziemlich verwaschen. (Ann. der Physik [4] 40. 281—96. 4/2. 1913. [29/11. 1912.] Moskau, LEBEDEWS Lab.) SACKUR.

**Hans Alterthum**, *Über den Halleffekt bei tiefen Temperaturen*. Nachtrag. Der Vf. macht darauf aufmerksam, daß seine Ergebnisse (S. 370) mit einer kürzlich erschienenen Arbeit von KAMERLINGH ONNES und BECKMANN (Comm. from the phys. Lab. of LEIDEN 129. 3. 31) befriedigend übereinstimmen. (Ann. der Physik [4] 40. 391—92. 4/2. 1913. [18/12. 1912.] Berlin. Physik. Chem. Inst. der Univ.) SACKUR.

**Heinrich Frhr. Rausch v. Traubenberg**, *Beiträge zur Strahlung und zur Energieverteilung beim elektrischen Entladungsfunken hoher Frequenz*. Es wurde die Gesamtstrahlung oscillatorischer Funken mit der Thermosäule im absoluten Maß gemessen und ihre Abhängigkeit von den Entladungsbedingungen, dem Elektrodenmaterial und dem Gase, in welchem die Entladung stattfand, studiert, und zwar ergab sich die Strahlung des Funkens bei konstanter Dämpfung u. Selbstinduktion proportional dem Prod. aus Elektrizitätsmenge und Spannung. Sie variiert sehr stark mit dem Elektrodenmaterial und ist am größten für Na, und am kleinsten für Ag, während der Ersatz von Luft durch O<sub>2</sub> oder N<sub>2</sub> keinen Einfluß ausübt. Mißt man die Gesamtenergie, die bei der Entladung frei wird, in einem Calorimeter, so erhält man wesentlich größere Werte, als durch Strahlung abgegeben wird, und zwar erhalten z. B. beim Mg-Funken unter bestimmten Bedingungen die Elektroden 91%, der Funken nur 9% der Gesamtenergie.

Mit wachsender Spannung und abnehmender Selbstinduktion verschiebt sich dieses Verhältnis zugunsten der Strahlung. (Ann. d. Physik [4] 40. 249—80. 4/2. 1913. [17/11. 1912.] Göttingen. Geophysik. Inst. der Univ.) SACKUR.

**K. Försterling** und **V. Fréedericksz**, *Die optischen Konstanten einiger Metalle im Ultrarot*. Zur Isolierung der ultraroten Wellenlängen bis  $5\ \mu$  diente die Reflexion an Selenspiegeln, zur Messung der Intensität ein Bolometer, und als Lichtquelle eine Bogenlampe. Die Verss. wurden mit *Kupfer, Silber, Gold, Platin* und *Iridium* ausgeführt. Die Ergebnisse und ihre theoretische Deutung entziehen sich der Wiedergabe im Ref. (Ann. der Physik [4] 40. 201—32. 4/2. 1913. [23/10. 1912.] Göttingen. Physik. Inst. Math. Abt.) SACKUR.

**Fritz Hiller**, *Über den Innenkegel gespaltener Kohlenwasserstoffflammen*. Mit einer Vorbemerkung von **F. Haber**. Der Innenkegel der Bunsenflamme erscheint dem Auge, auch wenn er mit der gleichförmigsten Mischung von Luft u. Brenngas gespeist wird, in seinen verschiedenen Teilen nicht völlig gleichartig. Der Kegelmantel ist blauer, und die Spitze grüner. Die jetzt gesammelten Daten sprechen dafür, daß diesem Unterschied im Aussehen nachweisbare Zusammensetzungsunterschiede der Gasmasse entsprechen; an der Auffassung ändern die neuen Beobachtungen aber nichts, daß der Innenkegel als ein Gebiet ausgezeichneter Reaktionsgeschwindigkeit anzusehen ist, weil sich das Wassergleichgewicht in dieser Explosionszone bei einer Temperatur herstellt, bei welcher die dem Innenkegel entsteigendem Gase  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  und  $\text{H}_2\text{O}$ , nachdem sie die Explosionszone verlassen haben, kein Mitlaufen des Gleichgewichts mehr erkennen lassen. Immerhin muß gesagt werden, daß je deutlicher sich endotherme Prodd. oder Zusammensetzungsverschiedenheiten der von verschiedenen Teilen des Innenkegels abziehenden Gase bemerkbar machen, es umso schwerer fällt, genau quantitative Angaben über die Geschwindigkeitsverhältnisse der Wassergasrk. in den Gasen zu machen, die vom Innenkegel abziehen.

Die experimentellen Unterss. wurden zuerst an einer Ätherflamme angestellt, und dann auf die Leuchtgasflamme übertragen. Bei einem Vergleich mit den früheren Beobachtungen ergibt sich folgendes: Als Gleichgewichtskonstante wurde früher aus Gasabnahmen an der Spitze des Innenkegels entsprechend einer Temp. von  $1520^\circ$  die Zahl 3,6 gefunden, in einem um  $300^\circ$  kälteren Gebiet 3,4. Genau dieselbe Zahl wird auch jetzt ziemlich hoch über der Spitze des Innenkegels in einem um  $1000^\circ$  kälteren Gebiet als Gleichgewichtskonstante gefunden. Die Gase dicht über der Spitze des Innenkegels zeigen Teilverhältnisse, welche mit denen der Gase hoch über der Spitze nicht im Einklang sind. Dieser Einklang ist erst zu erkennen, wenn an Stelle der Gase an der Flammenspitze die Gase der Kegelseite zum Vergleich herangezogen werden. Beim Sinken der Temp. unter  $1400^\circ$ , wo die Gleichgewichtskonstante 3,4 erreicht ist, ändert sie sich nicht mehr. Der große katalytische Einfluß der Explosionszone ist also deutlich. Über den Unterschied der Kegelspitze gegenüber der Kegelmantelflächenmitte konnte keine Klarheit verbreitet werden. (Ztschr. f. physik. Ch. 81. 591—625. 8/1. 1913. [4/10. 1912.] Karlsruhe i. B. Inst. f. physik. Chemie und Elektrochemie der Techn. Hochschule Fridericiana.) LEIMBACH.

**A. Ll. Hughes**, *Über den photoelektrischen Effekt bei einigen Verbindungen*. WILLOWS hat die Vermutung ausgesprochen (vgl. S. 591), daß die vom Vf. beobachtete Emission negativer Elektrizität aus feuchtem *Zinkchlorid* unabhängig von der Bestrahlung mit ultraviolettem Licht sei. Der Vf. zeigt, daß bei der von ihm benutzten Versuchsanordnung der konstatierte Effekt das unmittelbare Ergebnis



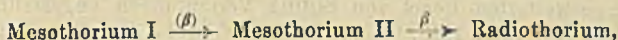
einer *ultravioletten* Bestrahlung sein muß. (Philos. Magazine [6] 25. 332. Februar. [11/1.] Cambridge. CAVENDISH Lab.)

BUGGE.

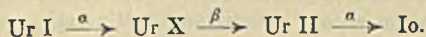
Léon Kolowrat, *Tabellen der radioaktiven Konstanten*. Der Vf. stellt tabellarisch für alle *radioaktiven Elemente* die Werte folgender Konstanten zusammen:  $\lambda$  (radioaktive Konstante,  $q = q_0 \cdot e^{-\lambda t}$ ),  $T$  (halbe Umwandlungsperiode),  $a$  (Reichweite der  $\alpha$ -Strahlen in Luft),  $M_\beta$  (Al) (Absorptionskoeffizient der  $\beta$ -Strahlen in Aluminium),  $M_\gamma$  (Pb) (Absorptionskoeffizient der  $\gamma$ -Strahlen in Blei). Ferner werden numerische Angaben gemacht über Wärmeentw. radioaktiver Substanzen, Ionisationswrkkgg. der Strahlen, Geschwindigkeiten und Ladungen der emittierten Teilchen etc. Endlich werden die Unterschiede zwischen alter und neuer Nomenklatur radioaktiver Stoffe erörtert. (Le Radium 10. 1—4. Jan. 1913. [15/12. 1912.]

BUGGE.

K. Fajans, *Über eine Beziehung zwischen der Art einer radioaktiven Umwandlung und dem elektrochemischen Verhalten der betreffenden Radioelemente*. (Vgl. Physikal. Ztschr. 13. 699; C. 1912. II. 1190.) Auf den elektrochemischen Charakter der Radioelemente kann man aus ihrer Abscheidungsfähigkeit auf in ihre Lsgg. eingetauchte Metalle und ihrem Verhalten bei der Elektrolyse schließen. In anderen Fällen führt die Analogie aus einer Radioelementenreihe mit bekanntem, elektrochemischem Charakter in eine andere mit noch unbekanntem. Die auf diese Weise gemachten Erfahrungen sind in Übereinstimmung mit folgendem Satz: Bei radioaktiven Umwandlungen, die mit Aussendung von  $\beta$ -Strahlen verbunden sind, entsteht ein Prod., das elektronegativer ist als die direkte Muttersubstanz, dagegen trifft bei Umwandlungen, die mit Emission von  $\alpha$ -Strahlen verbunden sind, gerade das Gegenteil zu; es ist also bei solchen die unmittelbare Muttersubstanz elektrochemisch edler als das Umwandlungsprod. Von Einzelheiten der Diskussion der einzelnen Umwandlungen von diesem Standpunkt sind die folgenden zu erwähnen. Die scheinbar mit der Aussendung beider Arten von Strahlen verbundenen Umwandlungen, von denen nur 3 existieren, und die als einfache Umwandlungen offenbar mit dem aufgestellten Schema nicht verträglich sind, sind wahrscheinlich komplex. Bei den 2 strahlenlosen Umwandlungen, die bekannt sind, nimmt Vf. das Auftreten sehr weicher  $\beta$ -Strahlen an. Die Umwandlung:



wird besonders eingehend besprochen. Die Emanationen werden als Edelgase für elektronegativer angesehen als die ausgesprochen positiven Metalle. Der Satz wird auch umgekehrt zur Formulierung von Umwandlungsreihen, die zum Teil noch zweifelhaft sind, benutzt. So entscheidet sich Vf., bzgl. der Umwandlung von Ur I in Io gegenüber anderen Möglichkeiten für die Formulierung:



Ähnliche Schlüsse werden auch in der Radiumreihe, bzgl. besonders kurzlebiger Prodd. gezogen. (Physikal. Ztschr. 14. 131—36. 15/2. 1913. [3/12. 1912.] Karlsruhe. Physik.-Chem. Inst. der Techn. Hochschule.)

BYK.

K. Fajans, *Die Stellung der Radioelemente im periodischen System*. (Vgl. vorst. Referat.) Die gefundene Regel, bzgl. der Entstehung elektropositiverer Prodd. bei  $\alpha$ -Strahlenumwandlungen wird jetzt zum Zweck der Einreihung der Radioelemente in das periodische System so gedeutet, daß man dabei in der gleichen Horizontalreihe bleibt und in eine niedriger bezifferte Vertikalkolumne des Systems übergeht. Nach SODDY (Die Chemie der Radioelemente 1912. S. 61) führt der Prozeß stets um

zwei Gruppen nach links, so von der vierten Gruppe, Thorium, zur zweiten, Mesothorium I. Bei  $\beta$ -Strahlenumwandlungen, bei denen nur Elektronen abgegeben werden, also das At.-Gew. konstant bleibt, soll die Umwandlung um eine Reihe nach rechts im System führen; so geht das dem Pb entsprechende Ra D unter 2-maliger  $\beta$ -Strahlung in das dem Te vergleichbare Ra F über. Hiernach wird Mesothorium II, das sich wie eine seltene Erde verhält, in die dritte Gruppe eingeordnet, Ra E in die fünfte; Ra C' (Th C<sub>2</sub>) sechste, Ra C<sub>1</sub> (Th C<sub>1</sub>, Akt C) fünfte, Ra B (Th B, Akt B) vierte und Ra A (Th A, Akt A) wieder in die sechste Gruppe des Systems. Die Umwandlung der Emanationen führt aus der nullten Gruppe unter  $\alpha$ -Strahlung in die sechste der nächst höheren Horizontalreihe, was der Regel des Vfs. nur dann entspricht, wenn man die achte Gruppe nicht mitzählt. Bei den  $\beta$ -Prodd. stimmte die Einreihung in die vierte Gruppe mit der Erfahrung überein. Für die übrigen, mit Ausnahme von Mesothorium II, sind die chemischen Eigenschaften nicht genügend bekannt. Die Umwandlungsreihe von Ra A bis Pb führt durch die Gruppen 6, 4, 5, 6, 4, 5, 6, 4, ist also deutlich periodisch. Ähnlich verhält sich die Ur-Reihe. Ra C<sub>2</sub>, Th D u. Akt D werden in die dritte Gruppe verwiesen, was mit dem stark elektropositiven Charakter von Th D stimmt. Bei Einreihung in das System wird ein einzelner Platz von mehreren, bis zu 6, Elementen eingenommen, die sich chemisch nicht trennen lassen. Bei Atomgewichtsbest. liegen stets Gemische vor, und man findet experimentell bei großen Unterschieden der Lebensdauer praktisch das At.-Gew. des langlebigsten Elements. Die At.-Geww., wie sie aus denen des Ur und Th unter Subtraktion von 4 für jeden  $\alpha$ -Strahl, He, berechnet werden, nehmen von rechts nach links im System, wie es sein muß, regelmäßig ab. Wie bei den gewöhnlichen Elementen ergeben sich in jeder Vertikalreihe Untergruppen. So entspricht Polonium dem Te und nicht dem Wo. Daß dem Pb als Endprod. der Ra-Reihe nicht das aus der  $\alpha$ -Strahlung eines Elements von mittlerem At.-Gew. berechnete At.-Gew. 210,5, sondern 207,1 zukommt, erklärt der Vf. daraus, daß die dem Pb nahestehenden Elemente von nahezu gleichem At.-Gew. im Verhältnis zu Pb weit kurzlebiger sind als die des Ra begleitenden Körper, aus denen sie entstehen, im Verhältnis zum Ra. Tl soll aus Bi durch  $\alpha$ -Strahlenumwandlung entstehen können, weil die Differenz der At.-Geww. gerade 4 ist. Über den Zusammenhang der Akt-Reihe mit der Ur-Reihe werden auf Grund der vom Vf. erweiterten Regel von SODDY Vermutungen angestellt. (Physikal. Ztschr. 14. 136—42. 15/2. 1913. [31/12. 1912.] Karlsruhe i. B. Physikal.-Chem. Inst. der Techn. Hochschule.)

BYK.

Kasimir Fajans, *Die radioaktiven Umwandlungen und das periodische System der Elemente.* (Vgl. vorst. Ref.) Da die Elemente Pb, Bi, Tl nach den Annahmen des Vfs. von chemisch nicht abtrennbaren Elementen von bis zu 2 Einheiten verschiedenen At.-Geww. begleitet werden, so müßte z. B. Pb ein verschiedenes At.-Gew. zeigen, je nachdem es aus uranfreien Th-Mineralien oder aus thoriumfreien Ur-Mineralien dargestellt wird. Im ersten Falle erhielt man nämlich Th D<sub>2</sub> mit dem hypothetischen At.-Gew. 208,4, im zweiten das der Ur-Reihe entsprechende reine Pb vom At.-Gew. 206,5. Das experimentelle At.-Gew. des Pb (207,1) wäre dann ein Mittelwert für ein Gemisch von Pb und Th D<sub>2</sub>. Hiernach ist die Best. des At.-Gew. von Pb, Bi, Tl von verschiedener Herkunft von der größten Bedeutung für die Auffassung der Elemente. Faßt man den Zusammenhang der gewöhnlichen Elemente wie den der Ra-Elemente auf, so stellen sich die einzelnen Individuen als untrennbare Gemische dar. Auch in den beiden ersten Reihen des periodischen Systems findet man nach RYDBERG zwei Reihen, deren Glieder je um nahezu 4 Einheiten differieren. Es sind dies: Li, B, (N), F, Na, Al, P, Cl u. He, (Be), C, Ne, Mg, Si, S; dabei überspringt jede Reihe auch hier stets eine Verti-

kalkolumne des Systems. Die Abweichungen bei N und Be erklärt Vf. durch Abweichungen in der relativen Lebensdauer der einzelnen Komponenten des Gemisches. Die *seltene Erden* nehmen eine Zwischenstellung zwischen den Radioelementen u. den gewöhnlichen Elementen ein, indem bei ihnen zwar keine Umwandlung vorkommt, wohl aber auch eine abnorm nahe chemische Verwandtschaft von Elementen, die ein etwas verschiedenes At.-Gew. haben. Vf. weist ihnen in Gruppen vier freie Plätze der siebentem Vertikalkolumne des Systems an, ohne sich über die Verteilung der einzelnen Erden dabei vollständig zu entscheiden. Für die Unters. des genetischen Zusammenhanges der seltenen Erden käme zurzeit höchstens ihr Mengenverhältnis in Mineralien verschiedenen Alters in Betracht. Doch ist bei ihrer Langlebigkeit zweifelhaft, ob die geologischen Epochen zur Einstellung eines eventuellen radioaktiven Gleichgewichtes genügt haben. Die Anomalien im periodischen System, daß das At.-Gew. von Te größer ist als das von J, und das von A höher als von K, erklären sich wieder aus Verschiedenheit der relativen Lebensdauer der einzelnen hypothetischen Elemente, aus denen sich Te, J, A und K zusammensetzen sollen. Daß sich trotzdem im allgemeinen die Elemente nach steigendem At.-Gew. in das System einordnen lassen, legt die Vermutung nahe, daß die relativen Lebensdauern innerhalb eines jeden Komplexes, der uns als Element erscheint, nahezu die gleichen sind. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 422—39. 22/2. [17/1.] Karlsruhe i/B. Physik.-chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) BYK.

**Richard Swinne**, *Über einige zwischen den  $\alpha$ -strahlenden radioaktiven Elementen bestehende Beziehungen*. (Vgl. Physikal. Ztschr. 13. 14; C. 1912. I. 641.) Vf. sucht, die früher aufgestellten Gesetzmäßigkeiten zur Kontrolle von Umwandlungsreihen zu benutzen. (Physikal. Ztschr. 14. 142—45. 15/2. [18/1.]) BYK.

**Richard Swinne**, *Über eine Anwendung des Relativitätsprinzips in der Radiochemie*. Nach dem Relativitätsprinzip sinkt mit Energieabgabe die träge M. eines Körpers. Beim vollständigen Durchlaufen einer Reihe des radioaktiven Zerfalles können diese Masseänderungen merkliche Beträge annehmen, so beim Ur bis zum Zerfallsprod. des RaF 0,023% vom At.-Gew. des Ur. Hierdurch erklären sich möglicherweise die Abweichungen der experimentell erhaltenen At.-Geww. von Pb usw. gegenüber den aus der Abgabe von He berechneten. Auch die Abweichungen von der PROUTSchen Hypothese nach RYDBERG (Ztschr. f. anorg. Ch. 44. 69; C. 97. I. 676) könnten hiermit zusammenhängen. (Physikal. Ztschr. 14. 145—47. 15/2. [14/1.] Tübingen.) BYK.

**Harry C. Jones und J. Sam Guy**, *Die Absorptionsspektren von Lösungen unter dem Einfluß von Temperatur und Verdünnung. Eine quantitative Untersuchung über Absorptionsspektren mittels des Radiomikrometers*. Es werden die Spektrogramme je einer Lsg. von Neodymchlorid, Neodymbromid, Neodymnitrat, Neodymacetat, Praseodymnitrat, Uranyl nitrat, Uranylsulfat bei Temp. zwischen 20 und 190° abgeleitet und besprochen, ebenso die von Neodymchlorid, Neodymbromid, Neodymnitrat, Neodymacetat und Praseodymchlorid bei verschiedenen Konzentrationen. Mit einem besonders konstruierten Radiomikrometer werden dann noch Neodymchlorid, Neodymbromid und Neodymnitrat untersucht, und es zeigt sich, daß bei ihnen allen die Intensität der Absorptionsbanden mit der Verdünnung deutlich wächst, wenn nur das Prod. aus der Konzentration und der Dicke der Schicht konstant gehalten wird, wie es das BEERSche Gesetz verlangt. (Amer. Chem. Journ. 49. 1—46. Jan.) LEIMBACH.

**F. Körper**, *Schmelzkurven stabiler und instabiler Krystallformen*. Es werden die Schmelzkurven der stabilen und instabilen Formen von Acetamid, amidocroton-

saurem Äthyl u. Monochloressigsäure bestimmt. Vom *Phthalid* gelang es nicht, die instabile Form unter erhöhtem Druck zu erhalten. Und beim *Natriumthiosulfatpentahydrat* war es unmöglich, nach dem Aufschmelzen das Ausgangsmaterial in der alten Form wieder zu erhalten. Bei den anderen Stoffen, für die die Festlegung der Schmelzkurve der instabilen Form gelungen ist, tritt im Beobachtungsgebiet nie ein Schneiden der Schmelzkurven beider Modifikationen ein, es ist aber aus ihrem festgelegten Verlauf nicht ohne weiteres zu ersehen, ob sie sich nicht mit steigendem Druck einander nähern. Wahrscheinlich schneiden sie sich nicht. In der Richtung der Temperaturachse werden die Abstände der beiden Schmelzkurven voneinander jeweils kleiner, in der Richtung der Druckachse nehmen sie zu.

Im allgemeinen Falle werden die Schmelzkurven nach Erreichung eines Maximums, wo die Schmelzpunktdifferenz ungefähr ihren kleinsten Wert erreichen wird, unter Zunahme der F.-Differenz wieder zu tieferen Temp. sinken; die Schmelzkurve der stabilen Form wird die der instabilen vollständig umschließen. Im Grenzfall gehen die Schmelzkurven asymptotisch in Parallelen zur Druckachse über, die Schmelzpunktdifferenz nähert sich einem Grenzwert, die Schmelzdruckdifferenz wächst dauernd. Die den unterkühlten Schmelzen entsprechenden Teile der  $p$ - $T$ -Linien verlaufen von dem Ende des Schmelzens entsprechenden Punkten aus geradlinig zu tieferen Temp. Das Anwachsen des Temperaturintervalls, in dem die Schmelze in unterkühltem Zustande realisierbar ist, mit steigendem Druck, deutet darauf hin, daß die Fähigkeit der B. von Krystallisationszentren mit steigendem Druck herabgedrückt wird. Bei den Drucken 1, 600, 1600, 2800 kg/qcm ist der F. des Acetamids, bezw. 80,1°, 91,6°, 103,0°, 111,8°, des instabilen 69,4°, 81,3°, 92,8°, 103,2°, bei den Drucken 1, 300, 1200, 2100, 2800 kg/qcm der F. des stabilen amidocrotonsauren Äthyls 34,0°, 39,2°, 53,1°, 64,9°, 72,6°, des instabilen 19,9°, 25,7°, 40,3°, 52,5°, 60,2°, bei den Drucken 1, 800 kg/qcm der F. der stabilen Monochloressigsäure 62,2°, 76,5°, der instabilen 50,0°, 65,6°. (Ztschr. f. physik. Ch. 82. 45 bis 55. 21/1. 1913. [6/10. 1912.] Göttingen. Physikal.-chem. Inst.) LEIMBACH.

Wm. C. Mc C. Lewis, *Beiträge zum Studium des flüssigen Zustandes. Eine Berichtigung.* Vf. berichtet die früher (Philos. Magazine [6] 22. 268; Ztschr. f. physik. Ch. 78. 24; C. 1911. II. 1575; 1912. I. 113) gegebene Ableitung des Ausdrucks:  $L = -\frac{T\alpha}{\rho\beta}$  und leitet, nur für homogene Systeme, die „latente Aus-

dehnungswärme“  $l = -T\frac{\alpha}{\beta}$  ab. Diese Gleichung ist ein bequemes Mittel zur Berechnung der latenten Ausdehnungswärme eines Systems, das gänzlich entweder aus Fl. oder aus Dampf besteht. In Atmosphären/qcm, bezw. im Cal./ccm beträgt sie für Äthylchlorid 4804, bezw. 114, Chloräthyl 4174, bezw. 99, Bromäthyl 4046, bezw. 96, Jodäthyl 4250, bezw. 101, Methylacetat 3807, bezw. 90, Äthylacetat 3305, bezw. 78, Benzol 3430, bezw. 82, Toluol 3644, bezw. 86, Xylol 3547, bezw. 84, Cymol 3370, bezw. 80, Brom 4998, bezw. 118, Quecksilber, 13280, bezw. 316, Aceton 4336, bezw. 103, Schwefelkohlenstoff 3822, bezw. 91, Tetrachlorkohlenstoff 3332, bezw. 79, Chloroform 3700, bezw. 88, Äther 2730, bezw. 65. Es wird ersichtlich, daß im allgemeinen die latente Ausdehnungswärme für die homogene fl. Phase von derselben Größenordnung ist wie die latente Verdampfungswärme für die gleiche Substanz bei heterogenem System. Im Falle des Wassers ist die Gleichung für  $l$  nicht anwendbar. (Ztschr. f. physik. Ch. 81. 626—28. 8/1. 1913. [25/9. 1912.] London. Univ. College. Physical. Chem. Lab.) LEIMBACH.

Julius Stieglitz, *Katalyse auf Grund von Arbeiten mit Imidocestern: der „Salzeffekt“.* Im Hinblick auf die Ergebnisse bei der Einw. von Ammoniak auf Imido-

ester schien es wünschenswert, die ganzen Ergebnisse, welche bei der Zers. der Imidoester durch W. in Ggw. von S. als Katalysator erhalten wurden (vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 221; C. 1910. I. 1679), einer erneuten Unters. zu unterziehen, insbesondere um festzustellen, ob neben der Hauptwirkung auf die Imidoesterionen gleichzeitig eine parallele Wirkung des W. auf die nicht ionisierten Imidoestersalze vorliegt. Auf Grund des gewonnenen Materials ist eine bestimmte Entscheidung darüber noch nicht zu fällen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 1687 bis 1695. Dezember. [28/8.] 1912. Chicago. Kent. Chem. Lab. of the Univ.) LEIMBACH.

Julius Gröh, *Beiträge zur Kenntnis des Zusammenhanges zwischen Oxydationspotential und Oxydationsgeschwindigkeit*. Es wird die Oxydation des Acetaldehyds und der Ameisensäure durch Chlor messend verfolgt. Für die Geschwindigkeit der Rk. ergibt sich beim Acetaldehyd 0,648, bei der Ameisensäure 431. Bei einem Vergleich mit der Geschwindigkeit der Oxydation derselben Verbb. durch Brom 1,205, bezw. 3280, wie sie von anderer Seite bestimmt worden war, zeigt sich, daß Brom trotz seines niedrigeren Oxydationspotentials 1,334 viel rascher oxydiert als das Chlor mit dem Oxydationspotential 1,639. Zur Erklärung dieses scheinbaren Widerspruches wird angenommen, daß der in der NERNST'schen Formel: Reaktionsgeschwindigkeit = Chemische Kraft : Chemischer Widerstand, als Nenner figurierende Widerstand bei der Oxydation durch Chlor bedeutend größer ist als bei der Oxydation durch Brom, oder aber, daß der Mechanismus der Oxydation durch Chlor und Brom verschieden ist. (Ztschr. f. physik. Ch. 81. 695—712. 8/1. 1913. [30/9. 1912.]) LEIMBACH.

## Anorganische Chemie.

H. R. Kruyt, *Die dynamische Allotropie des Schwefels*. IV. (Mit Verss. von H. S. van Klooster und M. J. Smit.) (III. vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 67. 321; C. 1910. I. 232; vgl. auch Ztschr. f. Elektrochem. 18. 581; C. 1912. II. 1423.) In der vorliegenden Abhandlung wird gezeigt: 1. Daß die B. von Mischkrystallen von  $S_{\mu}$  und  $S_{\lambda}$  ein Erklärungsprinzip liefert für die älteren Unterss. von GERNEZ, TAMMANN u. diejenigen des Vf. 2. Daß die Verss. WIGANDS (Ztschr. f. physik. Ch. 72. 752; C. 1910. II. 279) nicht beweisend sind, wenn sie das Auftreten einer nicht kontinuierlichen Mischkrystallbildung widerlegen sollen. 3. Die dilatometrischen Unterss. von VAN KLOOSTER und SMIT tun dar, daß die Umwandlungstemp. des Vorgangs:  $S_{rh.} \rightarrow S_{mon.}$  durch die Ggw. von  $S_{\mu}$  erhöht wird. Der Umwandlungspunkt des reinen  $S_{\lambda}$  liegt bei  $95,3^{\circ}$ , der natürliche Umwandlungspunkt bei  $95,5^{\circ}$ , das Dreiphasengleichgewicht  $S_{rh.}$ ,  $S_{mon.}$ ,  $S_{\lambda}$  bei  $95,9^{\circ}$  ( $\pm 0,1^{\circ}$ ). 4. Die Berechnung der Umwandlungstemp. des Schwefels unter Zugrundelegung des NERNST'schen Wärmetheorems liefert ein unbefriedigendes Ergebnis. 5. Auf Grund einer Bemerkung

F. des monokl. Schwefels (frei von $S_{\mu}$ ) . . . . .	119,25°	
Natürlicher F. des monokl. Schwefels . . . . .	114,5°	3,6% $S_{\mu}$
F. des rhomb. Schwefels (fast frei von $S_{\mu}$ ) . . . . .	112,8°	
Natürlicher F. des rhomb. Schwefels . . . . .	110,2°	3,4% $S_{\mu}$
F. des perlmutterart. Schwefels (fast frei von $S_{\mu}$ ) . . . . .	106,8°	
Natürlicher F. des perlmutterart. Schwefels . . . . .	103,4°	3,1% $S_{\mu}$
Umwandlungspunkt $S_{rh.} \rightleftharpoons S_{mon.}$ (bei fast $S_{\mu}$ -freiem S) . . . . .	95,3°	
Natürlicher Umwandlungspunkt $S_{rh.} \rightleftharpoons S_{mon.}$ . . . . .	95,5°	3,1% $S_{\mu}$

von PREUNER und SCHUPP (Ztschr. f. physik. Ch. 68. 129; C. 1910. I. 798) wurde

eine Figur der ersten Abhandlung des Vfs. (Ztschr. f. physik. Ch. 64. 513; C. 1909. I. 127) korrigiert, und zwar die, welche die Zus. der Flüssigkeits- und Dampfphase beschreibt. 6. Eine Kritik von WO. OSTWALD (Grundriß der Kolloidchemie II. Aufl. S. 132) gegen einige Ausführungen, welche in der ersten Abhandlung von KRUYT vorkommen, wird beantwortet. Auch wird Stellung genommen gegen den Ausdruck „Isokolloid“. 7. Zum Schluß wird die obige Zusammenstellung der *thermischen Konstanten des Schwefels* gegeben, welche zurzeit als die wahrscheinlichsten zu betrachten sind. (Ztschr. f. physik. Ch. 81. 726—48. 8/1. 1913. [28/9. 1912.] VAN'T HOFF Lab. Utrecht.) BLOCH.

J. E. Enklaar, *Zur Bemerkung von Herrn Drucker zu meiner Abhandlung über: „Die Neutralisationskurven und Dissoziationskonstanten von Schwefel- und Citronensäure“*. (Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 80. 617; C. 1912. II. 1520.) Unter anderem stellt Vf. fest, daß für seine Arbeit die Beweglichkeit des Ions  $\text{HSO}_4$  ganz gleichgültig war, u. daß er für seine Berechnungen nur den Wert für  $\text{SO}_4$  mit 67 benutzt hat. (Ztschr. f. physik. Ch. 81. 481—82. 10/12. [13/10.] 1912. Utrecht [Holland]. Lab. d. Oberrealschule.) LEIMBACH.

Franz Fischer und Emil Hene, *Über den Chemismus der Stickstoffoxydbildung im Hochspannungsbogen. 2. Mitteilung und zugleich Erwiderung auf die Bemerkungen des Herrn Adolf König*. (Vgl. S. 379 und KÖNIG, S. 597.) Versuche mit dem elektrischen Funken. Der verwendete Stickstoff wurde nach dem Trocknen mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  durch eine glühende Quarzröhre, welche eine lange, sehr dicht gewickelte Kupferspirale enthielt, geleitet. Den Sauerstoff stellte man her durch Elektrolyse einer  $\text{CuSO}_4$ -Lsg. bei einer Stromdichte von 1 Amp. pro qdm. Nach dem Trocknen mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  strich das Gas durch eine glühende, mit Platinasbest gefüllte Quarzröhre und zum Schluß nochmals durch eine Trockenflasche. Zur Prüfung auf Reinheit setzte man das Gas der Einw. des elektrischen Funkens aus. Enthielt der  $\text{N}_2$  auch nur Spuren von  $\text{O}_2$ , oder der  $\text{O}_2$  solche von  $\text{N}_2$ , so mußte Stickoxyd entstehen; letzteres war jedoch nie nachzuweisen.

An Hand einer Figur beschreiben Vff. ihre Versuchsanordnung. Die Elektrodenröhren sind U-Röhren aus Quarz von 3 mm lichter Weite; die Krümmung ist zum Teil capillar und trägt an der konvexen Seite eine 0,5 mm weite Ausströmungsöffnung. Das ausströmende Gas hat, nachdem es die Funkenstrecke im capillaren Rohrteil passiert hat, noch einen Kanal von 1 mm Länge und 0,5 mm Durchmesser zu durchheilen. Es gelangt so nach Verlassen der Funkenstrecke sehr rasch in den Mischaum, ohne sich an der Wand der Ausströmungsöffnung viel abkühlen zu können. Als Elektroden dienen Platindrähte, deren Spitzen sich etwas hinter dem capillaren Teil befinden. Zur Erzeugung des Funkens verwendete man ein Induktorium von 4 cm Schlagweite, das bei 8 Volt 4,8 Amp. verbrauchte. Parallel zum Induktorium lag ein Kondensator. Es wurde festgestellt, daß selbst bei maximaler Strömungsgeschwindigkeit nichts von dem an einen Lichtbogen erinnernden Funken herausgetrieben wurde, sondern daß nur ein glühender Gasstrom die Ausströmungsöffnung verließ; das außerhalb befindliche Gasgemisch wurde von den Funken nicht berührt. — Die Ausströmungsgeschwindigkeit des nicht gefunkteten Gases betrug 3,5 m/sek., die des gefunkteten 1—3,5 m/sek. Man wählte diese hohen Ausströmungsgeschwindigkeiten, um schnelle Vermischung der Gase außerhalb der Capillare zu erreichen, und ferner, um ein Eindringen des Mischgases in die Capillare zu verhindern. — Für die Analyse wurde eine neue colorimetrische Methode ausgearbeitet; die durch Absorption von Stickoxyd in einer Suspension von  $\text{FeSO}_4$  in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auftretenden Färbungen wurden mit Lsgg. von bekanntem Gehalt an Stickoxyd verglichen.

Die Versuchsergebnisse werden im Original durch Kurven veranschaulicht. Bei Verwendung reiner Gase entsteht  $6\frac{1}{2}$  mal soviel Stickoxyd, wenn man den Sauerstoff funkt und ihn auf ungefunkteten Stickstoff treffen läßt, als wenn man umgekehrt verfährt. — Auch die für die Verss. mit dem Lichtbogen benutzte Apparatur wird im Original an Hand einer Figur erläutert. Als Elektroden dienen dicke, eiserne Nägel, die sich bald mit Eisenoxyduloxyd bedecken und dann fast nicht mehr abbrennen, so daß die Bogenlänge während des Verf. konstant gehalten werden kann. Nachdem die Gase aus Stahlflaschen im Gasometer abgefüllt sind, werden sie mit Wasserdruck durch die Apparatur befördert; die Reinigung, bezw. Trocknung geschieht durch KOH, bezw.  $H_2SO_4$ . Länge des Lichtbogens bei allen Verss. 5 mm; Verbrauch bei  $970^\circ$  Volt (Wechselstrom) 100 Watt. — Zuerst wurde Luft allein durch den Bogen geleitet; dabei stellte man die Geschwindigkeit fest, bei welcher die maximale Ausbeute an Stickoxyd ( $6,4\%$ ) erhalten wurde; diese betrug 1 l in 20 Min. Unter diesen Bedingungen wurde die Luft bei allen Verss. durch die Apparatur geleitet und unmittelbar, nachdem sie den Lichtbogen verlassen hatte, mit verschiedenen Mengen von  $O_2$ , bezw. Luft, bezw.  $N_2$  vermischt und abgekühlt.

Es wurden 2 Gruppen von Verss. ausgeführt; man kühlte nämlich die zusammentreffenden Gase stärker (a) oder schwächer (b). Die Best. des Stickoxydgehaltes erfolgte in der Weise, daß man das Gasgemisch durch  $70\%$ ig.  $H_2SO_4$  leitete, die sich in zwei hineinader geschalteten Kaliapp. befand; die Versuchsergebnisse werden im Original durch Kurven veranschaulicht. Folgende Tabelle gibt eine Zusammenstellung:

Von dem Lichtbogen durchsetztes Gas	Nicht durch den Bogen gegangenes Zumischungsgas	Vol.-% NO, bezogen auf das durch den Bogen gegangene Luftvolumen	
		a)	b)
Luft	Stickstoff	6	5,9
"	Luft	6,5	7,4
"	Sauerstoff	7,1	7,8

Der Wattverbrauch betrug stets genau 100 Watt, ganz unabhängig von der Geschwindigkeit und Art des Zumischungsgases. Dies spricht gegen das Eindringen von Zumischungsgasen in den Bogenraum. Während der Bogen in Luft 100 Watt verbraucht, zeigt das Wattmeter, wenn er in einem Gemisch von  $4O_2$  u.  $1N_2$  brennt, 119 Watt. Auch die erhaltenen NO-Mengen liefern einen Beweis dafür, daß die Zumischungsgase nicht in den Bogenraum gelangten. — Bei den Verss. der Gruppe b sind die Gase weniger gekühlt, das entstehende Gemisch aus Luft u. Zumischungsgas ist also heißer. Wird in diesem Falle  $O_2$  oder Luft zugemischt, so werden die Ausbeuten an NO erheblich größer, als bei den entsprechenden Verss. der Gruppe a; kleiner werden sie, wenn man  $N_2$  zumischt.

Stille elektrische Entladung. Die bisherigen Verss. deuten darauf hin, daß die Energiezuhr zunächst den leichter aktivierbaren Sauerstoff aktiviert. Um zu entscheiden, ob hierbei Ozon eine Rolle spielt, stellten Vf. folgende Verss. an. Eine BERTHELOtsche Röhre aus Quarz mit innerem u. äußerem Platinbelag konnte in einem elektrischen Heraeusofen erhitzt werden. Gleichzeitig war es möglich, die durchströmende Luft (0,3 l in 5 Min.) der stillen elektrischen Entladung auszusetzen. Bei Temp. bis zu  $700^\circ$  und ohne Anwendung der elektrischen Durchladung ließ sich die B. von NO nicht nachweisen. Wurde durchladen, so entstanden:

Temp.: . . . . .	$20^\circ$	$380^\circ$	$430^\circ$	$510^\circ$	$700^\circ$
Vol.-% NO: . . . . .	0,00	0,02	0,02	0,04	0,06

Nur bei dem Vers. bei Zimmertemp. war das Auftreten von Ozon nachzuweisen; trotzdem ergeben sich mit der Temp. wachsende Ausbeuten an NO. — Die Ansicht von KÖNIG von der alleinigen Aktivierung des Stickstoffs ist nicht zu halten. Dagegen lassen sich unter dem Gesichtspunkt, daß der B. des NO eine Aktivierung des O<sub>2</sub> vorangeht, die Versuchsergebnisse leicht erklären. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 603—17. 22/2. [7/2.] Berlin. Elektroch. Lab. d. Techn. Hochschule.)

JOST.

Carl Müller, *Die Absorption von Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff in wässrigen Lösungen von Nichtelektrolyten*. Es wurde die Absorption von Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff in Rohrucker-, Traubenzucker-, Glycerin- u. Chloralhydratlösungen bis zu den höchstmöglichen Konzentrationen untersucht. Bei den Glycerin- u. Chloralhydratlgg. nimmt der Absorptionskoeffizient mit steigender Konzentration zuerst ab, erreicht ein Minimum, um dann wieder zu steigen, bei den Rohr- u. Traubenzuckerlgg. nimmt er mit steigender Konzentration ab. Bei einer und derselben Konzentration ist die relative Abnahme der Löslichkeit für die swl. Gase O, H und N nahezu vom Gase unabhängig. Die absorbierte Menge läßt sich im wesentlichen durch zwei Gerade darstellen, die von den reinen Stoffen ausgehen, bei Zunahme der Konzentration des Zusatzes abnehmen und sich infolge dessen bei einer bestimmten Konzentration, dem Minimum der Absorption schneiden. Das Minimum liegt bei allen untersuchten Gasen angenähert bei einer u. derselben Konzentration des Zusatzes. Die Tatsache, daß die Löslichkeitsabnahme vom Gase unabhängig ist, spricht für die Richtigkeit der *Hydrattheorie*. (Ztschr. f. physik. Ch. 81. 483—503. 10/12. [30/8.] 1912. Münster i. W. Physik. Inst. d. Univ.) LEIMB.

T. Nanty, *Untersuchung einiger Gleichgewichte zwischen Kaliumbicarbonat und Magnesium-, Kobalt- und Nickelsalzen*. Fortsetzung von schon früher an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten; vgl. Ann. Chim. et Phys. [8] 27. 5; C. 1912. II. 2031. — Die wichtigsten Ergebnisse werden vom Vf. wie folgt resumiert: Die Einw. des Kaliumbicarbonats auf das Magnesiumcarbonat, MgCO<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O, und die umgekehrte Einw. von Wasser auf das gebildete Doppelcarbonat stellen ein reversibles System für das gesamte Temp.-Bereich seiner Existenzfähigkeit dar. Die Einw. von KHCO<sub>3</sub> auf Nickelsalze verläuft analog wie die Rk. zwischen KHCO<sub>3</sub> u. Mg-Salzen. Die Analogie erstreckt sich 1. auf die B. zweier Carbonate (Doppelcarbonat und einfaches Carbonat) von analoger Formel, 2. auf die Gleichgewichte zwischen den Bicarbonatlgg. und den beiden Carbonaten. Die Kobaltsalze unterscheiden sich von den Ni-Salzen insofern, als sie mit KHCO<sub>3</sub> ein basisches Carbonat an Stelle eines einfachen Carbonats geben; ferner dadurch, daß das Doppelcarbonat durch W. zersetzt wird, ohne daß man eine Zersetzungsgrenze für jede Temp. beobachtet. (Ann. Chim. et Phys. [8] 28. 77—208. Jan. Lyon. Faculté des Sciences. Lab. BARBIER.)

BUGGE.

A. Scala, *Einwirkung von destilliertem Wasser auf unreines Aluminium*. Aluminiumblech wurde zu einem Becher geformt, dessen innere Oberfläche mit Sandpapier vollständig metallisch blank gemacht wurde. Dann wurde mehrmals mit Leitungswasser, dann mit dest. und zum Schluß mit reinstem Leitfähigkeitswasser ausgespült. Füllt man den so vorbereiteten Becher von neuem mit reinstem W., erhitzt mit direkter Flamme und erhält das W. viele Stdn. im Kochen, wobei man das verdampfende W. stets durch neues ersetzt, so überzieht sich nach einigen Stdn. die Oberfläche der Fl., sowie diejenige des Metalles mit einer gelblichen Haut. Dabei geht ein Teil des Al als Hydroxyd kolloidal in Lsg. Läßt man bei gewöhnlicher Temp. stehen, so ist die Zeitdauer natürlich eine größere, der Erfolg derselbe. Um die Einw. von sauren Dämpfen auszuschließen, wurde das Ganze



unter eine Glocke über konz. KOH-Lsg. gestellt. Um die Oberfläche des Metalles zu vergrößern, wurden noch außerdem blank geputzte Streifen aus demselben Metall in den Becher gegeben. Nach genügend langer Einw. (ca. 3 Monate) ist die das Metall bedeckende Oxydschicht teilweise dunkel gefärbt. Sie besteht der Hauptsache nach aus Aluminiumhydroxyd, bezw. -oxyd und geringen Mengen Fe und wahrscheinlich auch Si. Nebenbei entwickeln sich ziemlich bedeutende Mengen Wasserstoff. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22. I. 43—47. 5/1.) CZENSNY.

**Alberto Scala**, *Löslichkeit des unreinen Aluminiums in destilliertem Wasser.* (Vgl. vorsteh. Ref.) Fortsetzung. Das zu den Verss. benutzte ziemlich reine Metall hatte folgende Zus.: Al 99,371%, Fe 0,070%, Si 0,401%, Ca Spuren, Na 0,039%. Es wurden zwei Parallelverss. angestellt, die Bedingungen waren die gleichen wie in der vorhergehenden Arbeit (s. vorsteh. Ref.). Bei dem ersten Vers. wurde das W. direkt in den Becher gegeben, zu dem zweiten Vers. wurde W. benutzt, in welchem einige Zeit ein Streifen blanken Eisens gestanden hatte. Nach etwa 10 Tagen war in dem ersten Becher noch keine Veränderung zu sehen, dagegen hatte sich in dem zweiten Becher das Metall mit einer schwärzlichen Oxydschicht bedeckt, in welcher neben Al auch Fe nachgewiesen werden konnte. Diese Verss. wurden in größerem Maßstabe mit einer Legierung wiederholt, die 14,49% Fe enthielt. Die Ergebnisse sind dieselben, nur besteht die (schwarze) Oxydschicht zum größten Teil aus Eisen. Unter den Oxydschichten unterscheidet Vf. eine gelbe (durch geringe Mengen Fe gefärbte) und eine kastanienbraune, welche Fe, Al und Si enthält. Das bei der Rk. entwickelte Gas ist reiner Wasserstoff. Demnach beruht die Löslichkeit des Al in dest. W. auf der Anwesenheit des Fe, welches primär als Oxyd kolloidal in Lsg. geht u. sekundär die Oxydation des Al katalytisch beschleunigt. Die Rk. gehört also wohl in das Gebiet der Kolloidchemie, elektrochemischen Vorgängen dürfte dabei nur eine untergeordnete Bedeutung zukommen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22. I. 95—102. 19/1.) CZENSNY.

**K. Mieleitner** und **H. Steinmetz**, *Über das Hydrat und das Ammoniakat des Berylliumchlorids.* *Berylliumchloridhydrat*,  $\text{BeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , erhalten als grobkristallinischer Brei durch Versetzen einer starken wss. Lsg. von Berylliumchlorid mit etwas mehr A. oder Ä., als sich in der Fl. löst, und Einleiten von trockenem HCl-Gas in das eisgekühlte Gemisch; zerfließt an der Luft sehr schnell zu einer klaren, dicken Fl.; Ä. und A., sowie Überschuß von W. haften der Verb. nur mechanisch an; leicht und klar l. in W. und A.; verschmiert unter Ä. und Aceton, ohne in Lsg. zu gehen; gibt beim Erwärmen mit Pyridin nach vorübergehender Emulsionsbildung eine klare Lsg.; die alkoh. Lsg. ist sofort mit  $\text{AgNO}_3$  fällbar. Bei langsamem Erhitzen im trockenen HCl-Strom zers. sich der größte Teil des Tetrahydrats zu Oxyd, sowie Salzsäure und Chlor. Das Wasser ist derartig fest gebunden, daß nach  $\frac{3}{4}$ -jährlicher Aufbewahrung des Tetrahydrats im Vakuum-exsiccator über  $\text{P}_2\text{O}_5$  nur sehr wenig davon abgegeben wurde.

*Wasserfreies Berylliumchlorid*,  $\text{BeCl}_2$ , weiße Nadeln, durch Erhitzen eines Gemisches basischer Berylliumcarbonate und besonders gereinigter Zuckerkohle im Chlorstrom auf mäßige Rotglut. *Verbindung*  $\text{BeCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ , durch Überleiten von Ammoniak über sublimiertes  $\text{BeCl}_2$  unter starker Außenkühlung; wurde nicht analysenrein erhalten, da die Bindung der  $\text{NH}_3$  keine sehr feste ist und dem Chlorid sehr leicht Oxyd und Hydroxyd beigemischt ist. Die Best. der Gewichtszunahme des  $\text{BeCl}_2$  beim Überleiten von Ammoniak ergab ebenfalls die Aufnahme von 4 Mol.  $\text{NH}_3$ . Das Resultat ist somit ein anderes als das von EPHRAIM (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1322; Ztschr. f. physik. Ch. 81. 513; C. 1912. I. 1882) erhaltene, nach dem  $\text{BeCl}_2$  6 Mol.  $\text{NH}_3$  anzulagern vermag. Die Ammoniakverb. raucht nicht

mehr an der Luft, zerfließt jedoch zu einer Fl., in der Pseudomorphosen von Berylliumhydroxyd nach dem ursprünglichen Chlorid schwimmen. Bei Überleiten von  $\text{NH}_3$  über  $\text{BeCl}_2$  ohne Außenkühlung entsteht eine Verb. der ungefähren Zus.  $\text{BeCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ , das unter Hydroxydabscheidung an der Luft zerfließt. Beim Vers. aus den Ammoniakaten durch Erhitzen mit Ammoniak im Einschlußrohr Berylliumamid zu erhalten, wurde immer nur  $\text{BeCl}_2$ , nie  $\text{NH}_4\text{Cl}$  erhalten; beim Erhitzen des Diammins mit überschüssiger  $\text{NH}_3$  im Einschlußrohr wurden sehr kleine undeutliche, hygroskopische Krystalle erhalten, die nach Zus. u. quantitativem Verhalten aus Tetrammin bestehen. — Hydrat und Ammoniakat des Berylliumsechlorids, die beide nach dem Typus eines Tetraadditionsprod. gebildet sind, sind keine Komplexverbh. in dem Sinne, daß sie feste komplexe Ionen ergeben. (Ztschr. f. anorg. Ch. 80. 71—78. 14/2. 1913. [24/12. 1912.] München. Lab. d. mineralog. Inst. d. Univ.)

FÖRSTER.

C. F. Hogley, *Löslichkeit des aktiven Thoriumbeschlags in verschiedenen Lösungsmitteln*. Thorium B und Thorium C (unter letzterem versteht der Vf. die auf Th B folgenden Prodd. Th C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub> und D) werden von W., Salzsgg. und Lsgg. von Basen und SS. gelöst; die Löslichkeit von Th B ist etwas größer als die von Th C. Eine heiße Lsg. von Kaliumjodid löst den aktiven Th-Beschlag mehr als doppelt so rasch wie heißes W. Verd. Salzsäure und Salpetersäure haben auch bei gewöhnlicher Temp. ein bedeutend größeres Lsgs.-Vermögen als W.; Th C wird von ihnen leichter gel. als Th B. Th B war in Schwefelkohlenstoff und Methylenjodid absolut unl., während Th C von diesen Fl. in 10 Minuten zu 20% gelöst wurde. (Philos. Magazine [6] 26. 330—32. Febr.)

BUGGE.

G. Just und Y. Kauko, *Kinetische Untersuchung der Reduktion von Permanganatlösungen durch gasförmiges Kohlenoxyd*. In Fortsetzung früherer Unterss. (Ztschr. f. physik. Ch. 76. 601; C. 1911. I. 1725) wird jetzt die Einw. gasförmigen Kohlenoxyds auf Permanganatlsgg. kinetisch untersucht. Dabei zeigt sich, daß primär 1 Mol. CO mit 1 Mol. Permanganat reagiert. Die Best. des Temperaturkoeffizienten zeigt, daß bei einer Temperatursteigerung um 10° von 15 auf 25° die Reaktionsgeschwindigkeit auf etwa das Doppelte steigt. Bei gleichzeitiger Einw. von CO und H<sub>2</sub> auf Permanganatlsgg. beeinflussen sich beide Rkk. gegenseitig in keiner Weise. (Ztschr. f. physik. Ch. 82. 71—77. 21/1. 1913. [Juli 1912.] Berlin-Dahlem. Kaiser Wilhelm-Inst. f. physik. Chem. u. Elektrochem.)

LEIMBACH.

Jean Danysz. *Über die  $\beta$ -Strahlen des Radiums B, C, D, E*. (Vgl. DANYSZ, DUANE, S. 689.) Der Vf. hat früher auf radiographischem Wege nachgewiesen, daß aus einem dünnwandigen Glasröhrchen, das mit Radiumemanation gefüllt ist, mindestens 23  $\beta$ -Strahlenbündel mit wohldefinierter Geschwindigkeit austreten. Andere Beobachter (HAHN, v. BAEYER, MEITNER, Physikal. Ztschr. 12. 378; C. 1911. II. 13) haben demgegenüber bei Verwendung eines mit Ra B u. C bedeckten Drahtes als Strahlungsquelle nur 9 Bündel auffinden können, von denen 7 mit entsprechenden Bündeln von den 23 des Vf. identifiziert werden konnten. Um diese Differenz aufzuklären, hat der Vf. die früheren Verss. wiederholt, indem er an Stelle des mit Emanation gefüllten Röhrchens einen aktivierten Draht verwendete. Die Radiographien zeigen an Stelle der von HAHN, v. BAEYER und MEITNER nachgewiesenen 2 langsamen Bündel (die dem Ra B angehören) 4 Bündel. Das gleiche gilt für die von HAHN etc. aufgefundenen 2 langsamen, dem Ra D zukommenden Bündel. Diese beiden Gruppen von je 4 Bündeln entsprechen sich genau; berechnet man z. B. die Energiedifferenzen zwischen zwei  $\beta$ -Teilchen von aufeinanderfolgenden Bündeln, so erhält man gleiche Werte für beide Gruppen. Diese Ähnlichkeit läßt auf einen gleichartigen Entstehungsmechanismus in beiden Fällen schließen. Die Radio-

graphien, welche mit Ra B C bedeckte Drähte lieferten, zeigten alle bei Verwendung eines mit Emanation gefüllten Röhrchens erhaltenen Strahlenbündel. Hieraus folgt, daß weder die Emanation, noch das Ra A  $\beta$ -Strahlen aussenden, die imstande sind, das für die Verss. benutzte Glasröhrchen zu durchdringen. (Le Radium 10. 4—6. Januar. [18/1.] Paris. Faculté des Sciences. Lab. CURIE.) BUGE.

E. Rutherford und H. Robinson, *Wärmewirkung des Radiums und seiner Emanation*. Die Vff. bestimmten in ähnlicher Weise wie früher (vgl. RUTHERFORD, BARNES, Philos. Magazine [6] 7. 202; C. 1904. I. 633) den relativen Wärmeeffekt der Radiumemanation und ihrer Zerfallsprodd. Radium A, B und C. Die im Gleichgewicht mit ihren Zerfallsprodd. stehende Emanation befand sich in einem dünnwandigen Glasröhrchen, dessen Wärmeabgabe durch Vermittlung einer umgelegten Pt-Spirale nach einer elektrischen Methode ermittelt wurde. Durch Entfernung der Emanation aus dem Röhrchen wurde es möglich, den Anteil der Zerfallsprodd. an der Wärmeemission zu bestimmen. Aus der zeitlichen Änderung der Wärmeemission konnte unter Berücksichtigung der Zerfallskurven der Prodd. der Emanation der Schluß gezogen werden, daß etwa 29% des anfänglich zu beobachtenden Wärmeeffekts auf die Emanation allein zurückzuführen sind. 31% sind auf Rechnung von Ra A und 40% auf Rechnung von Ra B + C zu setzen. Spezielle Verss. deuten darauf hin, daß auf das Ra B nicht mehr als ca. 5% der vom Ra C emittierten Wärme kommen. Die relativen Werte für die von Ra Em und Ra A—C im Gleichgewichtszustand produzierten Wärmemengen können berechnet werden, wenn man annimmt, daß der Wärmeeffekt ein Maß für die kinetische Energie der ausgesandten  $\alpha$ -Teilchen ist. Die auf die Weise erhaltenen Werte (Ra Em 28,8%, Ra A 30,9%, Ra C 40,3%) stimmen gut mit den experimentellen Ergebnissen überein. Berücksichtigt man bei obiger Berechnung den von den  $\beta$ -Strahlen des Ra B und C zu erwartenden Wärmeeffekt, so kommt man zu einem etwas höheren theoretischen Wert für die vom Ra C produzierte Wärme.

Tabelle I.

Absorptionsmaterial	$\alpha$ -Strahlen	$\beta$ -Strahlen	$\gamma$ -Strahlen	Insgesamt
Äquivalent mit 1,3 mm Al	99,2	4,2	0,1	103,5
0,7 mm Al + 1,2 mm Pb	99,2	4,8	1,5	105,5
0,7 mm Al + 4,4 mm Hg	99,2	4,8	3,0	107,0
0,7 mm Al + 14,6 mm Hg	99,2	4,8	4,7	108,7

Tabelle II.

	Wärmewirkung in Grammcalthorien pro Stunde, entsprechend 1 g Ra			
	$\alpha$ -Strahlen	$\beta$ -Strahlen	$\gamma$ -Strahlen	Insgesamt
Radium . . . . .	25,1	...	...	25,1
Emanation . . . . .	28,6	...	...	28,6
Radium A . . . . .	30,5	...	...	30,5
"  B   . . . . .	30,4	4,7	6,4	50,5
"  C   . . . . .				
Summe:	123,6	4,7	6,4	134,7

— Die genaue Best. des absoluten Wertes der von 1 Curie Radiumemanation (Wiener Standard) pro Stunde emittierten Wärme ergab als Resultat 103,5 Grammcalthorien. Bei der hierbei angewandten Versuchsanordnung wurden mehr als 90% der Energie der  $\beta$ -Strahlen durch Glas etc. absorbiert; der, dieser Energie ent-

sprechende Wärmeeffekt kam also zu dem durch die  $\alpha$ -Strahlen hervorgerufenen Effekt hinzu. Über den Anteil, mit dem die verschiedenen Strahlenarten zum Wärmeeffekt beitragen, gibt die Tabelle I. Aufschluß, welche die Werte für die Wärmeemission eines Curie Emanation (in Grammealorien pro Stunde) bei Anwendung verschiedener Absorptionsmaterialien wiedergibt.

Die Verteilung der Wärmeemission zwischen dem Radium und seinen Zerfallsprodd. ist aus der Tabelle II. zu entnehmen. (Philos. Magazine [6] 25. 312—30. Februar. Manchester. Univ.)

BUGGE.

J. E. Myers und J. B. Firth, *Die Reduktion von Kupfersulfat in wässriger Lösung durch Natriumhypophosphit und Natriumhydrosulfit*. 1. Die Hypophosphitreaktion. Bei der Rk. zwischen Kupfersulfat und unterphosphoriger Säure entsteht Cuprohydrid,  $\text{Cu}_2\text{H}_2$ , aber die Reinheit des Prod. hängt von begrenzten Versuchsbedingungen, besonders von Temp. und Zeit, ab. Bei gewöhnlicher Temp. enthält das Prod. nach mehrstündigem Stehen Hydrid und Oxyd, und auf die Koexistenz dieser beiden Stoffe ist die Explosionsfähigkeit der trockenen Substanz bei Berührung mit Luft zurückzuführen. Cuprohydrid verliert schnell H u. kann im trockenen Zustande nicht länger als einen Tag aufbewahrt werden. Der Unterschied zwischen der Rk. in der Kälte und bei  $70^\circ$  scheint derartig zu sein, daß im ersten Falle die B. von Oxyd derjenigen des Hydrids vorausgeht, im letzteren Falle ihr folgt. Bezüglich der Unterss. von BARTLETT u. MERRILL (Amer. Chem. Journ. 17. 185; C. 95. I. 772) und von SIEVERTS und LÖSSNER (Ztschr. f. anorg. Ch. 76. 1; C. 1912. II. 580) weisen die Verss. darauf hin, daß die Existenz von Wasserstoff in Form von Cuprihydrid,  $\text{CuH}_2$ , sehr problematisch ist. Cuprohydrid, welches nachweislich der Ausgangspunkt für die B. von Cuprihydrid ist, stellt eine sehr instabile Verb. vor und geht unter dem Einfluß der Wärme mit größter Leichtigkeit in Kupfer über. Es ist jedenfalls unmöglich, Cuprihydrid in reinem Zustande zu erhalten. — Die Entw. von Wasserstoff bei der Rk. ist wohl auf die vereinigte Wrkg. von Cuprohydrid und unterphosphoriger S. auf W. zurückzuführen, wobei H entwickelt und Hypophosphit zu Phosphat oxydiert wird. — Der Gehalt an Wasserstoff in der Verb. ist um so geringer, je länger die Dauer der Rk. war. Hierdurch wird die Unwahrscheinlichkeit der B. eines Stoffes mit größerem H-Gehalt noch erhöht. Nach längerer Rk. bei Wasserbadtemp. wird das Prod. hauptsächlich aus Kupferoxyd und Kupferphosphat bestehen.

2. Die Reaktion mit Hydrosulfit. Diese Rk ist im wesentlichen eine Reduktion des Kupfersalzes zu metallischem Kupfer, welches in sehr aktiver Form ausgeschieden werden kann. Die Zus. des Endprod. hängt von den relativen Mengen der reagierenden Stoffe ab. Bei Überschuß von Kupfersalz ist das Prod. hauptsächlich metallisches Kupfer, während bei Überschuß von Hydrosulfit Kupfersulfid entsteht. Bei der Rk. bildet sich Natriumthiosulfat, welches mit Kupfersulfat eine gelbe l. Verb. von Kupfer- und Natriumthiosulfat liefert. Bei den Verss. fand sich keinerlei Hinweis auf die B. eines Kupferhydrids nach SCHÜTZENBERGER. — Die Rk. ist so empfindlich, daß durch eine Braunfärbung noch 1 Tl. Kupfersulfat in 50000 Tln. W. aufgefunden werden kann.

Aus dem experimentellen Teil sei ein *Apparat* angeführt, in welchem reagierende Fl., ohne mit Luft in Berührung zu kommen, in einer  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre gemischt werden können. (Ztschr. f. anorg. Ch. 80. 93—103. 14/2. 1913. [27/11. 1912.] Chem. Lab. Univ. Manchester.)

BLOCH.

N. Puschin und E. Dischler, *Die elektrische Leitfähigkeit der Kupfer-Arsen-Legierungen*. (Ztschr. f. anorg. Ch. 80. 65—70. — C. 1912. I. 1977.) FISCHER.

**Pontio**, *Neuer Beitrag zur Kenntnis der Zinn-Antimon-Legierungen*. Vf. hat unter Benutzung der elektrolytischen Methoden von CLASSEN, HOLLARD und BERTIAUX sein früheres Verf. (Ann. Chim. analyt. appl. 7. 163; C. 1902. I. 1422) wie folgt verbessert. — Enthält die Legierung kein Cu oder nur Spuren dieses Metalles, so behandelt man 0,5 g der fein pulverisierten Legierung längere Zeit mit sd.  $\text{HNO}_3$  von 36° Bé., dampft zur Sirupdicke ein, verd. die M. mit W., läßt 12 Stdn. stehen, filtriert die Oxyde ab, wäscht mit angesäuertem W. aus, trocknet, glüht bei lebhafter Rotglut, unter Abschluß der reduzierenden Verbrennungsgase, und wägt. Eine andere, 0,5 g schwere Probe der Legierung behandelt man in gleicher Weise mit sd.  $\text{HNO}_3$ , dampft die Lsg. zur Trockne, nimmt den Rückstand mit ca. 1 ccm konz. Natronlauge und 60–75 ccm NaHS-Lsg., D. 1,14–1,16, wieder auf und digeriert das Ganze im Sandbade, ohne zum Sieden zu erhitzen, bis der weiße Nd. völlig verschwunden ist u., falls Spuren dieser Metalle zugegen sind, schwarzem PbS und FeS Platz gemacht hat. Nach dem Erkalten filtriert man, wäscht das Filter mit einer verd. NaHS-Lsg. nach, versetzt das Filtrat mit 20 ccm einer 20%ig. KCN-Lsg. und elektrolysiert mit einem Strom von 4 Volt und 0,3 Amp. Das auf der Platinnetzkatode niedergeschlagene Sb wäscht man mit W. und A., trocknet es bei 1000° und wägt. Hierauf löst man das Sb in  $\text{HNO}_3$ , dampft die Lsg. in einer tarierten Porzellanschale ein, glüht den Rückstand bei lebhafter Rotglut und bringt das  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  zur Wägung. Zieht man letzteres von dem Gewicht des anfangs erhaltenen Oxydgemisches ab und multipliziert den Rest mit 0,78, so erhält man die in 0,5 g der Probe enthaltene Menge an metallischem Sn. Durch Multiplikation des  $\text{Sb}_2\text{O}_4$ -Gewichtes mit 0,789 gelangt man zum Gewicht des auf der Kathode niedergeschlagenen, metallischen Sb.

Enthält die Legierung größere Mengen von Cu, so löst man 0,5 g derselben in überschüssiger HCl unter Zusatz von nur wenig  $\text{HNO}_3$ , dampft die Lsg. auf 5 ccm ein, setzt 50 ccm  $\text{HNO}_3$  von 36° Bé. zu, kocht bis zum Verschwinden der nitrosen Dämpfe, trägt in die sd. Fl. nach und nach einige Gramme  $\text{KClO}_3$  ein, setzt das Kochen im Sandbade 20–25 Min. fort, verd. mit dem gleichen Volumen W. und läßt 12 Stdn. stehen. Die Cu-freien Oxyde werden mit angesäuertem W. gewaschen, worauf weiter wie oben verfahren wird. (Ann. Chim. analyt. appl. 18. 47–48. 15/2.)  
DÜSTERBEHN.

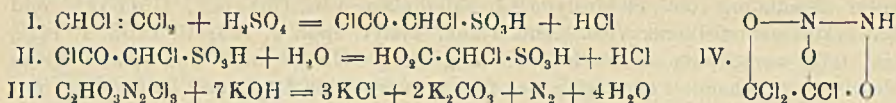
**Fr. Heusler**, *Zur Geschichte der Heuslerschen ferromagnetischen Manganlegierungen*. III. Zurückweisung der Antwort WEDEKINDS (S. 693) auf die Polemik des Vfs. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 96. 14/2. [2/2.] Isabellenhütte bei Dillenburg.)  
GROSCHUFF.

## Organische Chemie.

**E. Biron**, *Schmelzpunkt des Äthylenbromids*. Gegenüber einer Mitteilung von MOLES (Ztschr. f. physik. Ch. 80. 531; C. 1912. II. 1527), wonach reines, trockenes Äthylenbromid bei 9,975° schm. soll, weist Vf. darauf hin, daß er schon früher (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 1609) den F. des  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$  bei 10,012° gefunden hat. D.<sup>20</sup> war 2,1804. Die Krystallisationen müssen unter Lichtabschluß erfolgen, wenn man die B. eines tiefroten Pulvers vermeiden will. (Ztschr. f. physik. Ch. 81. 590. 8/1. 1913. [8/10. 1912.] St. Petersburg. Chem. Lab. d. K. Forstinstituts.)  
LEIMBACH.

**J. Böeseken**, *Über Trichloräthylen und einige seiner Derivate*. (Mitbearbeitet von C. E. Klamer und J. G. de Voogt.) Erwärmt man Trichloräthylen,  $\text{CHCl}_2\text{CCl}_2$ , 45 Min. lang mit rauchender  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf 88° und behandelt das Prod. mit  $\text{H}_2\text{O}$ , so folgt Rk. im Sinne der Gleichungen I. und II., und es resultiert Mono-

*chlorsulfoessigsäure*. — Unterwirft man Trichloräthylen unter Kühlung der Einw.

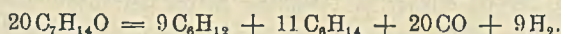


eines Gemisches von konz.  $\text{HNO}_3$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , so erhält man eine *Verbindung* von der Zus.  $\text{C}_2\text{HO}_3\text{N}_2\text{Cl}_3$ , weiße, hygroskopische Nadeln,  $\text{Kp.}_{36}$   $32^\circ$ , l. in Nitrobenzol. Beim Erwärmen mit überschüssiger  $\text{KOH}$  zers. sich diese Verb. im Sinne der Gleichung III.; beim Erhitzen zerfällt sie in  $\text{NO}$  ab. Möglicherweise kommt ihr Formel IV. zu. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **32**. 15—22. 1/2. Delft. Organ.-chem. Lab. d. techn. Hochschule.)

HENLE.

J. Böeseken und G. H. van Senden, *Über die Zersetzung des Heptylalkohols bei  $220^\circ$  in Gegenwart von fein verteiltem Nickel*. Mit Rücksicht auf die sehr unwahrscheinliche Angabe von VAN BERESTEYN (Bull. Soc. Chim. Belgique **25**. 293; C. **1911**. II. 1017), daß n-Heptylalkohol durch Erhitzen in einer H-Atmosphäre in Ggw. von fein verteiltem Ni in  $\alpha$ -n-Hexen,  $\text{CO}$  und  $\text{H}$  gespalten werde, wurde die Zers. sowohl des n-Heptylalkohols wie auch des Önanthols durch Ni einer eingehenden Unters. unterworfen. — n-Heptylalkohol wurde aus Önanthol,  $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{CHO}$ , durch Reduktion mit Na-Amalgam und Eg. dargestellt; dabei resultierte als Nebenprod. Di-n-hexylglykol,  $[\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{CHOH}]_2$ , Blättchen aus Ä., F.  $69-70^\circ$ ,  $\text{Kp.}_{14}$   $218^\circ$ .

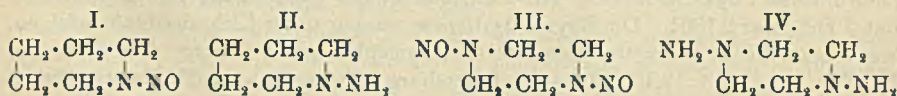
Wurde n-Heptylalkohol in einer H-Atmosphäre in Ggw. von fein verteiltem Ni auf  $220^\circ$  erhitzt, so resultierten n-Hexan, Önanthol,  $\text{CO}$  und  $\text{H}$ . Die Rk. verläuft im Sinne der Gleichung:  $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O} = \text{C}_6\text{H}_{14} + \text{CO} + \text{H}_2$ , wobei Önanthol als Zwischenprod. auftritt. Verwandte man statt einer H-Atmosphäre einen  $\text{CO}_2$ -Strom, so bildete sich außer den genannten Prodd. auch n-Hexen, welches als Zersetzungsprod. des Önanthols anzusehen ist. — Erhitzt man Önanthol in einer  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre in Ggw. von fein verteiltem Ni auf  $220^\circ$ , so bilden sich n-Hexan, n-Hexen,  $\text{CO}$  und  $\text{H}$ ; der Reaktionsverlauf entspricht der Gleichung:



Die Verss. lehren, daß  $\alpha$ -n-Hexen ein Prod. der Einw. von fein verteiltem Ni auf Önanthol und nicht auf n-Heptylalkohol ist, und daß das von VAN BERESTEYN als reines  $\alpha$ -n-Hexen betrachtete Prod. ein Gemisch von  $\alpha$ -n-Hexen mit n-Hexan gewesen sein muß. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **32**. 23—38. 1/2. Delft. Organ.-chem. Lab. d. techn. Hochschule.)

HENLE.

H. J. Backer, *Elektrochemische Reduktionen*. III. Mitteilung. *Reduktion der Nitrosamine*. (Fortsetzung von Rec. trav. chim. Pays-Bas **31**. 142; C. **1912**. II. 909.) Die Elektroreduktion des Nitrosopiperidins (I.) in schwefelsaurer Lsg. unter Verwendung einer verzinnten Cu-Kathode ergibt mit 81% Ausbeute Piperylhydrazin (II.). — Die Elektroreduktion des Dinitrosopiperazins (III.) unter Verwendung von

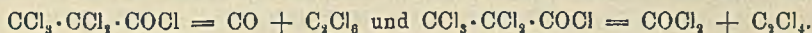


$\text{Na}_2\text{SO}_4$  als Elektrolyt ergibt mit 72% Ausbeute Diaminopiperazin (IV.). — Die Elektroreduktion des Phenylmethylnitrosamins,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{NO}) \cdot \text{CH}_3$ , in essigsaurer Lsg. ergibt mit 79% Ausbeute Phenylmethylhydrazin,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{NH}_2$ . — Die Elektroreduktion des  $\alpha, \alpha$ -Methylnitrosoharnstoffs,  $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{N}(\text{NO}) \cdot \text{CH}_3$ , in schwefel-

saurer Lsg. ergibt mit 95% Ausbeute *Methylsemicarbazid*,  $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{N}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_3$ . Durch Kondensation des Prod. mit Benzaldehyd erhält man *Benzalmethylsemicarbazon*,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ , weiße Nadeln aus verd. A., F. 163°. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 32. 39—47. 1/2. Leiden. Organ.-chem. Univ.-Lab.) HENLE.

H. J. Backer, *Elektrochemische Reduktionen*. IV. Mitteilung. *Reduktion der Alkylnitrosoamide*. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 32. 48—58. 1/2. — C. 1912. II. 105.) HENLE.

J. Böeseken, *Über die dislozierende Wirkung des Aluminiumchlorids auf einige Säurechloride*. (Mitbearbeitet von P. Hasselbach, S. van der Tas u. J. P. Pelle.) (Vgl. S. 400.) Bei Einw. von  $\text{AlCl}_3$  auf *Monochloracetylchlorid* in  $\text{CS}_2$ -Lsg. entsteht ein Additionsprod. von  $\text{AlCl}_3$  mit Chloracetylchlorid von der Zus.  $\text{CH}_3\text{Cl} \cdot \text{COCl} + \text{AlCl}_3$ : krystallinische, hygroskopische M., die beim Erhitzen auf 50° unter HCl-Entw. verkohlt. — Beim Erhitzen von  $\text{AlCl}_3$  mit *p*-Chlorbenzolsulfosäurechlorid erfolgt Zers. des letzteren unter B. von HCl und  $\text{SO}_2$ . — Bei Einw. von  $\text{AlCl}_3$  auf *p*-Brombenzolsulfosäurechlorid (Nadeln aus Lg. vom F. 75—76°) in  $\text{CS}_2$ -Lsg. bildet sich ein Additionsprod. von der Zus.  $\text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2\text{Cl} + \text{AlCl}_3$ : durchsichtige Krystalle, die sich beim Erhitzen auf 150—200° unter Entw. von HCl u.  $\text{SO}_2$  zers. — Bei Einw. von  $\text{AlCl}_3$  auf *Trichloracrylsäurechlorid* (Kp.<sub>760</sub> 158°) in  $\text{CS}_2$ -Lsg. bildet sich ein sehr beständiges Additionsprod. von der Zus.  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CCl} \cdot \text{COCl} + \text{AlCl}_3$ . — Durch Behandlung von Trichloracrylsäurechlorid mit Cl im Sonnenlicht erhält man *Pentachlorpropionsäurechlorid*,  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{COCl}$ , Nadeln, F. 42°. Beim Erwärmen mit  $\text{AlCl}_3$  auf 60° zers. sich diese Verb. in Sinne der Gleichungen:

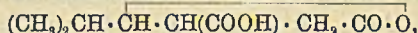


Bei Einw. von Benzol auf Pentachlorpropionsäurechlorid in Ggw. von  $\text{AlCl}_3$  entsteht *Pentachlorpropiophenon*,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{CCl}_3$ , Krystalle aus PAe., F. 83°. Bei längerer Einw. von Benzol auf Pentachlorpropionsäurechlorid u.  $\text{AlCl}_3$  resultiert Benzophenon; vermutlich spaltet sich das zunächst gebildete Pentachlorpropiophenon in  $\text{C}_2\text{Cl}_4$  und Benzoylchlorid, und letzteres reagiert mit  $\text{C}_6\text{H}_6$  unter B. von Benzophenon. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 32. 1—14. 1/2. Delft. Organ.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) HENLE.

Hj. Johansson, *Reaktionsgeschwindigkeiten bei Einwirkung verschiedener Basen auf halogensubstituierte Säuren*. (II. Mitteilung.) (I. vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 79. 621; C. 1912. I. 1986.) Die Zersetzung von Brombernsteinsäure in verd., neutralen oder alkal. wss. Lsgg. wird kinetisch untersucht. Vf. stellt sich diese Zers. in derselben Weise vor wie HOLMBERG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1713; C. 1912. II. 328). Bestimmt wird der Geschwindigkeitskoeffizient der Zers. für Lösungen von brombernsteinsäurem Natrium, Kalium, Barium, Strontium ohne u. mit Zusatz von  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Sr}(\text{OH})_2$ , auch  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ . Es zeigt sich, daß der Übergang von brombernsteinsäuren Salzen in Salze der hypothetischen Propiolactonsäuren in neutralen und alkal. Lsgg. eine normale monomolekulare Rk. ist, deren Geschwindigkeitskoeffizient von der Konzentration und Natur der in der Lsg. anwesenden Kationen unabhängig ist. Auch findet in alkal. Lsg. außer dieser monomolekularen Rk., als deren Folge noch die Verseifung der Propiolactoncarbonsäure zu Äpfelsäure anzusehen ist, eine bimolekulare Rk. zwischen dem Salze der Brombernsteinsäure und dem Überschuß der freien Base statt. Der Geschwindigkeitskoeffizient der bimolekularen Rk. ist eine Funktion der Konzentration und der Natur der Metallionen u. folgt der empirischen HOLMBERG'schen Gleichung (Ztschr. f. physik. Ch. 79. 147; C. 1912. I. 1608):  $C_M = C \cdot [M]^d$ , worin  $d = \frac{1}{2}$ ,  $C_{N_2} =$

0,095,  $C_K = 0,093$ ,  $C_{Ba} = 0,107$ ,  $C_{Sr} = 0,196$ . (Ztschr. f. physik. Ch. 81. 573–89. 8/1. 1913. [Sept. 1912.] Lund. Med.-chem. Lab. d. Univ.) LEIMBACH.

Ph. Barbier und R. Locquin, *Versuche zur Synthese einiger monosubstituierter Paraconsäuren*. In der Erwartung, die mangelhaften Ausbeuten des FITTIGSchen Verf., Kondensation von Natriumsuccinat mit dem betreffenden Aldehyd in Ggw. von Essigsäureanhydrid zu verbessern, ließen Vff. Brombernsteinsäureäthyl- oder -methylester in Ggw. von 25% Mg enthaltendem Zn auf die betreffenden Aldehyde einwirken, indessen ohne sonderlichen Erfolg. So entstand aus Isobutylaldehyd u. Brombernsteinsäureester in Ggw. von Zn-Mg nach dem Verseifen des Reaktionsprod. mittels alkoh. Natronlauge *Isopropylparaconsäure*,



F. 67°, in einer Ausbeute von nur 7%, aus Heptanal in analoger Weise *Hexylparaconsäure*,  $\text{C}_6\text{H}_{13}\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}(\text{COOH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{O}$ , F. 79–80°, in einer Ausbeute von 12%. Der F. der letzteren S. wird von SCHNEEGANS um 10° höher angegeben. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 161–66. 20/2.) DÜSTERBEHN.

Em. Bourquelot, H. Hérissé und M. Bridel, *Biochemische Synthese der Alkylglucoside ( $\alpha$ -Glucoside) mit Hilfe der  $\alpha$ -Glucosidase:  $\alpha$ -Methylglucosid. Zerstörung der  $\alpha$ -Glucosidase in stark alkoholischer Flüssigkeit*. (Vgl. S. 792.) In analoger Weise konnte mit Hilfe von  $\alpha$ -Glucosidase in einer Lsg., welche pro 100 cem etwa 20 cem Methylalkohol und 1 g Glucose enthielt, eine B. von  $\alpha$ -Methylglucosid, F. 166°,  $[\alpha]_D = +156^\circ 8'$  (0,1530 g gel. in 15 cem W.), bewirkt werden. — Die  $\alpha$ -Glucosidase wird durch 80- und 60%ig. Methylalkohol innerhalb 48 Stdn. bei 15–18° völlig abgetötet, d. h. sowohl ihrer synthetisierenden, als auch ihrer hydrolysierenden Wrkg. beraubt. In Berührung mit 40- und sogar mit 35%ig. Methylalkohol verliert die  $\alpha$ -Glucosidase im Laufe von 48 Stdn. erheblich an Wirksamkeit; bei genügend lange fortgesetzter Einw. von 35%ig. Methylalkohol tritt schließlich ebenfalls vollständige Zerstörung des Enzyms ein. Die Wrkg. des 40- und 35%ig. Methyl- und Äthylalkohols beginnt offenbar mit einer sofortigen Aufhebung der Wirksamkeit des Enzyms, da in Ggw. dieser Alkoholkonzentrationen von einer Synthese des  $\alpha$ -Glucosids keine Rede ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 491 bis 493. [10/2.\*]) DÜSTERBEHN.

Em. Bourquelot, H. Hérissé und M. Bridel, *Synthesen von  $\alpha$ -Glucosiden mit Hilfe von  $\alpha$ -Glucosidase, einem in der an der Luft getrockneten, untergärigen Hefe enthaltenen Enzym:  $\alpha$ -Methyl- und  $\alpha$ -Äthylglucosid*. (Kurze Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. S. 792 u. vorst. Ref.) Nachzutragen ist folgendes. Im Laufe ihrer Verss. zur Auffindung der für die biochemische Synthese der  $\alpha$ -Glucoside günstigsten Arbeitsbedingungen haben Vff. das  $\alpha$ -Methyl- u.  $\alpha$ -Äthylglucosid auch auf rein chemischem Wege dargestellt. —  $\alpha$ -Methylglucosid, durch 24-stdg. Erhitzen von wasserfreier Glucose mit der 5-fachen Menge absolutem Methylalkohol, der 0,25% HCl enthielt, am Rückflußkühler;  $[\alpha]_D = +156^\circ 7'$  ( $p = 0,2445$ ,  $v = 20$ ),  $= +158^\circ 0'$  ( $p = 1,50$ ,  $v = 20$ ). —  $\alpha$ -Äthylglucosid, durch Isomerisierung von 10 g auf biochemischem Wege dargestelltem  $\beta$ -Äthylglucosid, gel. in 250 cem alkoh., 28%ig. HCl, bei gewöhnlicher Temp. innerhalb 4 Tagen, und Entfernen des unverändert gebliebenen  $\beta$ -Äthylglucosids durch Emulsin;  $[\alpha]_D = +149^\circ 3'$  ( $p = 0,2030$ ,  $v = 15$ ). (Journ. Pharm. et Chim. [7] 7. 145–54. 16/2.) DÜSTERBEHN.

Daniel Berthelot und Henry Gaudechon, *Über die Inversion der Saccharose durch die ultravioletten Strahlen*. Nach BIERRY, HENRI und RANC (Journ. de



Physiologie, Sept. 1911) ist die B. von SS. eine primäre Rk., welche sich gleich bei Beginn der Einw. der ultravioletten Strahlen auf die Saccharoselsg. vollzieht; das Auftreten von gasförmigen Prodd. sei ein sekundärer Prozeß, der anscheinend mit dem Erscheinen der SS. zusammenhänge. Während die genannten Autoren sämtliche Strahlen der Quecksilberlampe gemeinsam einwirken ließen, haben Vff. (vgl. S. 100, 388, 604) im Verlaufe ihrer Unterss. über die Wrkg. der ultravioletten Strahlen von verschiedener Wellenlänge festgestellt, daß eine Inversion der Saccharose unter Gasentw. bereits durch die Strahlen des beginnenden u. diejenigen des ersten Teiles des mittleren Ultravioletts hervorgerufen wird, welche noch keine saure Rk. der Fl. bewirken. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 468—70. [10/2.\*])

DÜSTERBEHN.

Richard Willstätter und Michael Heidelberger, *Zur Kenntnis der Cyclooctatetraens*. 6. Mitteilung zur Kenntnis der Cyclooctanreihe. Eine Nachprüfung des *Cyclooctatetraens* bestätigte die Angaben von WILLSTÄTTER u. WASER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3423; C. 1912. I. 216). Die Bromaddition findet unter B. von *Dibromid* statt, das in verd. Lsg. nicht weiter mit Brom reagiert. Das Tetraen addiert leicht ein Molekül Bromwasserstoff. Vom Bzl. unterscheidet es sich in der Hydrierung durch die größere Geschwindigkeit bei dieser Rk. unter gleichen Bedingungen. Seine Darst. wurde durch Dest. der Ammoniumbase aus *Tetramethyldiaminocyclooctadien* bei 0,02—0,2 mm u. 35—45° vorgenommen. — *Cyclooctatetraen* destilliert stets gleichmäßig gelb; erstarrt beim Abkühlen zu einer hellgelben, kristallinischen M., die bei ca. —27° schmilzt; verwandelt sich in dünner Schicht an der Luft in ein hellgelbes, durchsichtiges Harz. Sein Spektrum weist keine Absorptionsbänder, sondern Endabsorption im Violett auf, die bei Schichtdicke von 5 mm bei  $\lambda = 462 \mu\mu$ , bei Schichtdicke von 30 mm schon im Grün bei  $490 \mu\mu$  beginnt. Die Mol.-Refr. ist nicht oder nur wenig exalziert. Die Mol.-Dispersion ( $\beta - \alpha$ ) zeigt keine erhebliche Exaltation, eine viel größere ist bei der Mol.-Dispersion  $M_\gamma - M_\alpha$  vorhanden infolge einer größeren Dispersion im violetten Gebiet. — *Cyclooctatetraen*,  $d_{20}^{20} = 0,920$  (0,923).  $n_D^{20} = 1,53659$  (1,53413).  $n_D^{20} = 1,54225$  (1,53944).  $n_F^{20} = 1,55759$  (1,55377).  $n_a^{20} = 1,57426$  (1,57089).  $E_\Sigma$  für  $\alpha + 0,24$ , für  $D + 0,24$ , für  $\beta + 0,37$ , für  $\gamma + 0,71$ , für  $\beta - \alpha 14\%$ , für  $\gamma - \alpha 32,9\%$ . Im Gebiete, wo es Absorption aufweist, zeigt es anormale Dispersion, eine Erscheinung, die bei den intensiven gelben Fulvenen in verstärktem Maße auftritt. — *Methyläthylfulven*. Kp. 27—29° bei 0,08—0,15 mm.  $d_{20}^{20} = 0,878$ .  $n_a^{20} = 1,53025$ .  $n_D^{20} = 1,53769$ .  $n_\beta^{20} = 1,55857$ .  $E_\Sigma$  für  $\alpha + 1,97$ , für  $D + 2,16$ , für  $\beta + 2,77$ , für  $\beta$  bis  $\alpha 105,5\%$ . — *Dimethylfulven*, weniger beständig als die Methyläthylverb.  $d_{20}^{20} = 0,881$ .  $n_a^{20} = 1,53913$ .  $n_D^{20} = 1,54740$ .  $n_\beta^{20} = 1,56918$ .  $E_\Sigma$  für  $\alpha + 2,29$ , für  $D + 2,51$ , für  $\beta + 3,14$ , für  $\beta - \alpha + 107\%$ . — *Cyclooctatrien*,  $d_{20}^{20} = 0,903$ .  $n_c^{20} = 1,52326$ .  $n_D^{20} = 1,52844$ .  $n_F^{20} = 1,541,73$ .  $n_a^{20} = 1,55367$ .  $E_\Sigma$  für  $\alpha + 0,59$ , für  $D + 0,62$ , für  $\beta - \alpha 25,6\%$ , für  $\gamma - \alpha 28,4\%$ .

*Dibromid des Cyclooctatetraens*,  $C_8H_8Br_2$ , durch Anlagerung von Brom an Cyclooctatetraen in Chlf.-Lsg. bei —20°; glänzende, schneeweiße Nadeln aus PAe. oder Ameisensäure; F. 70—71,5° (korr.); ll. in fast allen Solvenzien; wl. in k., ll. in h. Ameisensäure; entfärbt in Eg.-Lsg. Permanganat augenblicklich; vermag nochmals Brom aufzunehmen, spaltet dann jedoch leicht HBr ab, wobei eine Verb.  $C_8H_7Br$ , vom F. 53—55° erhalten wird. — *Hydrobromid des Cyclooctatetraens*,  $C_8H_8Br$ , durch Vermischen der Chlf.-Lsg. des Tetraens mit Eisessig-Bromwasserstoff; fast farbloses, stark süßlich riechendes Öl; destilliert unzersetzt bei 85—87° unter 12,5 mm Druck, sehr unbeständig gegen Luftsauerstoff, durch den es dunkel gefärbt wird; völlig unbeständig gegen Permanganat in Eg.; entfärbt Brom in Chlf.-Lsg. nicht; gibt mit konz.  $H_2SO_4$  Orangefärbung.

Während bei der Hydrierung des Limonens und Carvons nach VAVON (C. r. XVII 1.

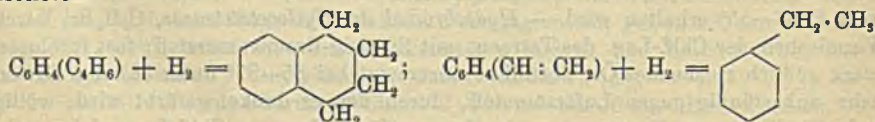
d. l'Acad. des sciences 152. 1675; 153. 68; C. 1911. II. 364. 550) zunächst eine bestimmte Doppelbindung abgesättigt wird, verschwindet die gelbe Farbe des Methyläthylfulvens erst beinahe am Ende der Reduktion. Es ist somit nicht angängig, dem Verhalten der Benzole ein unterscheidendes, gemeinsames Verhalten der Polyolefine gegenüberzustellen. Die Geschwindigkeit dieser Hydrierung mehrfach ungesättigter Substanzen zeigt mit Ausnahme eines im nachstehenden Referat beschriebenen Falles ebenfalls keinen sicheren Unterschied gegenüber Benzol. Bei der Hydrierung des Cyclooctatetraens in Eg. (1 : 15) ist die hellgelbe Farbe nach Aufnahme von  $1\frac{1}{2}$  Molen Wasserstoff fast ganz verschwunden. Die ersten 3 Mole werden in etwa gleichen Zeiten, das vierte langsamer absorbiert. — *Sekundäres Butylcyclopentan*, durch Reduktion in verd. Eg.-Lsg. mittels Platin, leicht bewegliche Fl. von limonenähnlichem Geruch; Kp.<sub>735</sub> 152—154°; Mol.-Refr. u. -Dispersion normal; reduziert Kaliumpermanganat in Eg.-Lsg. ziemlich schnell.

Das durch Dest. im Hochvakuum erhaltene Cyclooctatetraen ist rein, da es bei Aufnahme des theoretischen Volumens Wasserstoff ein Prod. der scharfen Zus.  $(CH_2)_8$  gibt. Das so gebildete *Cyclooctan* ist in keinem Fall vollkommen rein, sondern enthält wahrscheinlich isomerisiertes Cyclooctan. Es bleibt flüssig; die Hauptfraktion vom Kp.<sub>15</sub> 39—42° erstarrt in der Kälte, schm. aber schon bei 6,5° statt 14°; sie liefert durch Oxydation mit  $HNO_3$  *Korksäure*, die nach einmaligem Umkrystallisieren rein ist. — Ganz reines Cyclooctatetraen läßt sich lange Zeit unverändert aufbewahren. Das durch Reduktion daraus gebildete Cyclooctan weist allerdings noch etwas deutlicher als sonst Beimischung von Isomeren auf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 517—27. 22/2. [4/2.] Berlin-Dahlem. Kaiser Wilhelm-Inst. f. Chemie.)

FÖRSTER.

Richard Willstätter und Victor L. King, *Über Dihydronaphthalin. 2. Mitteilung über Hydrierung aromatischer Verbindungen mit Platin und Wasserstoff.* Die Reduktion von *Olefinbenzolen, Dihydrophthalin und Styrol* wurde zum Vergleich mit dem Verhalten der aromatischen und olefinischen Verbb. geprüft. Das Dihydronaphthalin kann nach den bekannten Darstellungsmethoden von BAMBERGER, LODTER, BOEKMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 20. 1705. 1711; C. 87. 960. 961) nicht in einem für diese Unters. genügend reinem Zustande erhalten werden. Vollständig rein wird es dargestellt durch erschöpfende Methylierung von *ac.-Tetrahydro-β-naphthylamin* und Dest. des entsprechenden quaternären Hydroxyds im Vakuum. Bequemer und ebenso rein wird es erhalten aus seinem Dibromid, das aus unreinem Dihydrürpräparat isoliert werden kann, durch Behandlung mit Zinkpulver und A. bei 60°.

Während aromatische und olefinische Substanzen bei der Wasserstoffaufnahme durch Platin keine wesentlichen Unterschiede zeigen, geht bei gleichzeitiger Existenz von Benzol und Olefin in einem Molekül die Sättigung der olefinischen Bindung voran u. erfolgt wesentlich schneller als die Hydrierung des aromatischen Kernes. Beim Dihydronaphthalin wie beim Styrol verläuft die Aufnahme des ersten Mols Wasserstoff sehr rasch. Bei Unterbrechung der Hydrierung an dieser Stelle lassen sich die folgenden gesättigten aromatischen Verbb. in reinem Zustande isolieren:



Die Angaben VAYONS (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 997; C. 1910. I. 358), der bei einigen Polyolefinen den Angriff zunächst einer bestimmten Kohlenstoff-

doppelbindung feststellte, wurde bei der Nachprüfung bestätigt gefunden. Das beobachtete Verhalten gegen Platin und Wasserstoff kennzeichnet demnach die aromatisch-olefinischen Körper. Naphthalin und Dihydronaphthalin unterscheiden sich darin scharf. Die von C. HARRIES (LIEBIGS Ann. 343. 311; C. 1906. I. 542) vorgeschlagene olefinisch-aromatische Naphthalinformel (I.) gewinnt dadurch nicht an Wahrscheinlichkeit, ist indessen durch das abweichende Verhalten bei der Hydrierung auch nicht widerlegt worden. Bei Unterbrechung der *Hydrierung* von Naphthalin mit Platin u. Wasserstoff bei irgend einem



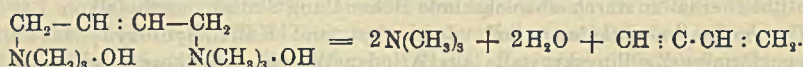
Punkte wird stets ein Gemisch von Naphthalin und Perhydronaphthalin gefunden. Das bei aromatisch-olefinischer Konstitution des Naphthalins zu erwartende Tetrahydronaphthalin konnte als Zwischenprod. nicht gefaßt werden, so daß völlige Hydrierung eines Moleküls vor Inangriffnahme eines neuen angenommen werden muß. Im Fall des Dihydronaphthalins hingegen reagiert die Ausgangssubstanz vielmehr ungesättigt als die Tetrahydroverb.

Experimenteller Teil. *ac.-Tetrahydro-β-naphthyltrimethylammoniumjodid*, quantitativ erhalten durch abwechselnde Behandlung der sd., methyllalkoh. Lsg. von *ac.-Tetrahydro-β-naphthylamin* mit Jodmethyl und Kaliumhydroxyd; schwalbenschwanzförmige Zwillingkrystalle aus A. oder W.; F. 228° (korr.); wl. in k., sl. in h. W. Als Nebenprodukt werden gelblich bleibende, kurze Prismen vom F. 205° erhalten, die aus einem Jodid, wahrscheinlich dem des Dihydro-β-naphthyltrimethylammoniumhydroxyds, bestehen. — *ac.-Tetrahydro-β-naphthyltrimethylammoniumhydroxyd*, erhalten aus dem reinen Jodmethylat durch Schütteln mit aufgeschlämmtm Silberoxyd; F. 228°; gibt bei der Dest. im Vakuum in einer Ausbeute von 60% der Theorie *Dihydronaphthalin*, das auch durch Einw. von Zinkpulver auf das Dibromid in alkoh. Lsg. bei 55–60° erhalten werden kann; farblose, süßlich riechende Fl.; Kp.<sub>10</sub> 84,5°;  $d_{20}^{20} = 0,9974$ ; krystallisiert in der Kälte in großen, naphthalin-ähnlichen Blättern, die bei –9° schmelzen; beständig; zeigt keine Neigung, Naphthalin zu bilden. Seine Reinheit wurde durch Titration mit Brom in Chlf.-Lsg. bei 0° festgestellt. Bei der Bromierung entsteht Dibromid vom F. 70° und ein langsam krystallisierendes Öl, wahrscheinlich eine *cis-trans*-isomere Form des Bromids. Dihydronaphthalin liefert durch Absorption von 4 Molen Wasserstoff bei Ggw. von Platin *Perhydronaphthalin*; Kp.<sub>730</sub> 190–191°; permanganatbeständig und gesättigt gegen Brom. Die Absorption des 2. Mols Wasserstoff dauert 2–4 mal solange als die des 1. — *Tetrahydronaphthalin*, erhalten aus Dihydronaphthalin durch Aufnahme eines Mols Wasserstoff; zeigt denselben Geruch; beständig gegen Brom und Permanganat; Kp. 204–205°; stimmt überein mit den Angaben von V. BRAUN und DEUTSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1270; C. 1912. I. 1889).

Die Hydrierung von Naphthalin wurde nach Aufnahme des 2 Molen Wasserstoff entsprechenden Volumens unterbrochen. Das Gemisch bestand aus nur 2 Komponenten, Naphthalin u. Dekahydronaphthalin. — Das beste Naphthalin des Handels enthält eine die Hydrierung nach der Platinmethode hindernde Verunreinigung, Schwefel, von dem es durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus A. zum größten Teil befreit werden kann. Die Angabe von WILLSTÄTER u. HATT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1474; C. 1912. II. 249), daß die Reduktion des Naphthalins vom Anfang bis zum Ende konstant sei, wurde bestätigt gefunden. — Styrol liefert durch Aufnahme von 4 Molen Wasserstoff *Äthylcyclohexen*; Kp.<sub>734</sub> 128°; die Absorption des 2. Mols dauert 10 mal solange wie die des ersten. Bei Aufnahme der molekularen Wasserstoffmenge liefert Styrol *Äthylbenzol* vom Kp.<sub>735</sub> 133–134°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 527–35. 22/2. [4/2.] Berlin-Dahlem. Kaiser Wilhelm-Inst. f. Chemie.)

FÖRSTER.

Richard Willstätter und Theodor Wirth, *Über Vinylacetylen*. Die Spaltung der Ammoniumbasen nach A. W. HOFMANN, die die beste Methode für die B. ungesättigten KW-stoffe mit empfindlichen Atomgruppen ist, wurde zur Darst. des *Vinylacetylens* angewandt. Der Vorgang geht analog der erschöpfenden Methylierung des Diaminobutans vor sich, aus dem WILLSTÄTTER u. HEUBNER Butadien darstellten (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3869; C. 1907. II. 1702). Bei Einw. von *Dimethylamin* in Bzl. auf das *Dibromid des Butadiens* entsteht *Tetramethyldiaminobuten*, das der um 2 Wasserstoffatome reicheren, gesättigten Base ähnlich ist. Es ist wichtig, für derartige Rkk. indifferente Lösungsmittel, wie Bzl. oder Ä., anzuwenden, da in alkoh. Medien neben den Basen reichlich Äther, neben mehrsauerigen Basen Aminoäther entstehen, welche die Darst. reiner Amine und KW-stoffe erschweren. Aus der diquaternären Ammoniumbase des ungesättigten Diamins entsteht bei Dest. im Vakuum der KW-stoff  $C_4H_4$  vom Kp.  $2,5^\circ$ , ein Isomeres des noch unbekanntes Cyclobutadiens. Es ist nach Bildung und Zers. des Silber- und Kupfersalzes eindeutig als *Vinylacetylen* gekennzeichnet, entstanden nach folgender Gleichung:



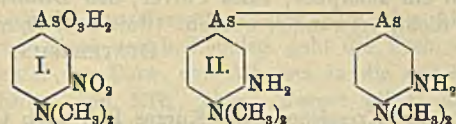
Experimenteller Teil. *1,4-Tetramethyldiaminobuten*,  $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ , durch langsame Zugabe einer konz., benzolischen Lösung von *Butadienbromid* vom F.  $53^\circ$  zu überschüssigem,  $25\%$ ig., benzolischem *Dimethylamin*; Ausbeute  $62\%$  der Theorie; narkotisch riechendes, farbloses, mit k. und w. W. mischbares Öl vom Kp.<sub>733</sub>  $171-172^\circ$ ; Kp.<sub>17</sub>  $65-65,5^\circ$ ; D.<sup>4</sup> 0,8198. Pikrat; Nadeln vom F.  $222-223^\circ$ ; wl. in W. und A. Chloraurat, aus h. W. Nadeln; schm. bei  $201^\circ$  unter Zers.; wl. in W. Chlorplatinat; langgestreckte, rhomboederähnliche Prismen; enthalten 2 Mol. Krystallwasser; schm. bei  $227-228^\circ$ ; sl. in h., zwl. in k. W. Dijodmethylat; kurze Prismen aus A.; bräunen sich bei  $270^\circ$  und zersetzen sich dann allmählich; ll. in W., swl. in A., unl. in Chlf. — *Vinylacetylen*, durch Dest. der diquaternären Ammoniumbase des *1,4-Tetramethyldiaminobutens* im Vakuum; farblose Fl. vom Kp.<sub>729</sub>  $2,5^\circ$ ; von acetylenähnlichem, nicht unangenehmem Geruch; seine Lsg. in trockenem Chlf. entfärbt bei Eis-Kochsalz-Kälte Brom sehr langsam, bei gewöhnlicher Temp. rasch; Permanganat wird sofort reduziert. Cuprosalz, grünlichgelb, wird an der Luft dunkel. Silbersalz, weiße Nadelchen, l. in überschüssiger  $\text{AgNO}_3$ , daraus fällbar mit  $\text{NH}_3$ ; verpufft beim Erhitzen, explodiert heftig beim Betupfen mit rauchender  $\text{HNO}_3$ . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 535-38. 22/2. [4/2.] Berlin-Dahlem. Kaiser Wilhelm-Inst. f. Chemie.) FÖRSTER.

B. Menschtkin, *Einfluß der Substitution im Benzolkern auf die binären Systeme: Substituiertes Benzolderivat-Antimonhalogenide*. Der Inhalt dieser Abhandlung findet sich in früheren Referaten wiedergegeben (vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 1275; C. 1912. I. 408). (Journ. de Chim. physique 10. 598-612.) FISCHER.

B. Menschtkin, *Einfluß der substituierten Benzole auf die Eigenschaften der binären Systeme aus substituierten Benzolderivaten und Antimontrichlorid und Antimontribromid*. Der Inhalt dieser Abhandlung findet sich in früheren Referaten wiedergegeben (vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 44. 1428; C. 1912. II. 1437). (Journ. de Chim. physique 10. 612-23.) FISCHER.

P. Karrer, *Zur Kenntnis aromatischer Arsenverbindungen. IV. Darstellung der 3-Nitro-4-dimethylaminophenylarsinsäure und der 3-Nitro-4-oxyphenylarsinsäure*.

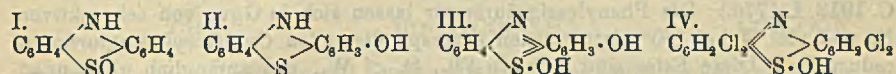
(III.: vgl. S. 1016.) 3-Nitro-4-dimethylaminophenylarsinsäure,  $C_6H_{11}O_6N_2As$  (I.), B. aus p-Dimethylaminophenylarsinsäure in Eg. mit 62%ig.  $HNO_3$  bei gewöhnlicher Temp. und Zufügen von Essigsäureanhydrid; gelbe Nadeln, aus W. — Gibt mit 40%ig.  $NaOH$  bei  $85^\circ$ , Verdünnen mit Eis und Ansäuern mit  $HCl$  die



3-Nitro-4-oxyphenylarsinsäure,  $C_6H_8O_6NAs$ ; vgl. BENDA u. BERTHEIM (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3447; C. 1912. I. 223). — Tetra-

methyltetraaminoarsenobenzol (II.), B. aus 3-Nitro-4-dimethylaminophenylarsinsäure in W. und  $\frac{1}{4}$ -n.  $NaOH$  mit  $MgCl_2$  und Hydrosulfit bei  $50-60^\circ$ ; Chlorhydrat,  $C_{16}H_{22}N_4As_2 \cdot 4HCl$ , aus methylalkoh.  $HCl + \ddot{A}$ , gelblichweißes Pulver; ll. in W., Methylalkohol etc. Nach Verss. von Frl. LEUPOLD an mit Trypanosoma brucei infizierten Mäusen kommt dieser Arsenoverb. keine Heilwirkung zu. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 515—17. 22/2. [28/1.] Frankfurt a. M. Chem. Abt. des GEORG SFEYER-Hauses.) BUSCH.

Thomas Percy Hilditch und Samuel Smiles, Die intramolekulare Umlagerung von Diphenylamin-o-sulfoxyden. IV. Mitteilung. (III. vgl. BRADY, SMILES, Journ. Chem. Soc. London 97. 1559; C. 1910. II. 1482; vgl. auch Journ. Chem. Soc. London 99. 145; C. 1911. I. 1213.) Die Umlagerung von Diphenylamin-o-sulfoxyden kann auch durch Essigsäure bewirkt werden. Eine B. von Oximinoderivaten hierbei, wie sie bei der Umlagerung durch schwache SS. möglich wäre, ließ sich aber nicht feststellen (Reduktionsverss. zu Thiodiphenylaminen!). Die nichtsubstituierten Sulfoxyde dieser Reihe (vgl. I.) gehen bei 3—4-stünd. Erhitzen mit Eg. auf  $140^\circ$  in die kernsubstituierten Oxyverb. (vgl. II.) über, im Gegensatz zu den Diphenylmethan-o-sulfoxyden, welche bei ähnlicher Behandlung infolge Wanderung des

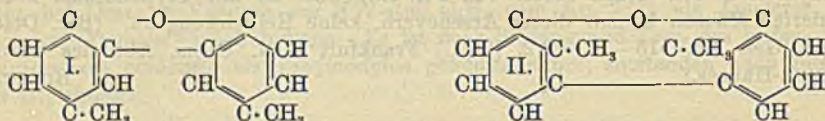


Thionylsauerstoffs zum meso-Kohlenstoffatom Thioxanthenol liefern. Wird  $HCl$  als Reagens angewendet, so ist die Phenazothioniumphase nicht nachgewiesen worden, wenn der aromatische Kern nicht substituiert ist. — Es wurde das Verhalten der o-Sulfoxyde des Diphenylamins, des Diphenylmethylamins u. des Tetrachlordiphenylamins geprüft. Die letztere Verb. verhält sich anders, denn da die Kerne vollständig substituiert sind, schreitet die Einw. nicht weiter als bis zum Phenazothioniumhydroxyd fort, welches eine relativ beständige Substanz zu sein scheint.

Diphenylamin-o-sulfoxyd (I.). Das Reaktionsprodukt mit Essigsäure war eine purpurfarbige, krystallinische, in k. Eg. wl. Masse; sie lieferte mit Zinkstaub und Eg. Oxythiodiphenylamin,  $C_{12}H_{10}ONS$  (II.); weiche Krystalle (aus verd. Methylalkohol); wird bei Luftzutritt rasch purpurfarben; geht in alkoh. Lsg. mit  $FeCl_3$  über in Oxyphenazothioniumhydroxyd,  $C_{12}H_8O_2NS$  (III.); tiefbraune Krystalle. — Diphenylmethylamin-o-sulfoxyd. Das Hauptprod. neben einer unl. schwarzen Substanz von hohem F. ist eine löslichere Verb., welche bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure übergang in Oxythiodiphenylmethylamin  $C_{13}H_{11}ONS$ ; fast farblose, krystallinische Substanz (aus verd. A.); schm. unscharf bei  $128^\circ$ ; liefert bei der Oxydation mit Luft oder  $FeCl_3$  eine purpurbraune Substanz. — Tetrachlordiphenylamin-o-sulfoxyd; geht bei gleicher Behandlung über in Tetrachlorphenazothioniumhydroxyd,  $C_{12}H_6ONCl_4S$  (IV.); schokoladenfarbige Nadeln. (Journ. Chem. Soc. London 101. 2294—98. Dezember 1912. Organ.-chem. Lab. Univ. Coll. London.) BLOCH.

**A. Mailhe**, *Über die Nitroderivate der Kresyläther*. (Kurze Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. S. 618 und 913.) Nachzutragen ist folgendes. *p*-Kresyläther liefert bei der Behandlung mit h.  $\text{HNO}_3$  ein *Tetranitroderivat*, gelbe Nadeln, F.  $84^\circ$ , die durch sd. verd. Kalilauge in ein amorphes, rotes Pulver, den *Dinitrodioxy-p-kresyläther*, schm. bei  $300^\circ$  noch nicht, verwandelt werden. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 169—73. 20/2.) DÜSTERBEHN.

**A. Mailhe**, *Über die Nitroderivate der Kresylenoxyde*. (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. S. 913.) Nachzutragen ist folgendes. *p*-Kresylenoxyd liefert, wenn es in Eg.-Lsg. vorsichtig bei einer langsam bis  $80^\circ$  ansteigenden Temp. nitriert wird, ein Gemisch von *Mononitro-p-kresylenoxyd*, Nadeln, F.  $197^\circ$ , wl. in sd. A., und *Dinitro-p-kresylenoxyd*, Nadeln, F.  $136^\circ$ , ll. in sd. A. Das gleiche



Dinitroderivat entsteht, wenn man *p*-Kresylenoxyd in h.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  löst und die erkaltete Lsg. nitriert. — Da es nicht gelang, ein Nitroderivat des *p*-Kresylenoxyds darzustellen, welches mehr als 2 Nitrogruppen enthält, so dürfte dem *p*-Kresylenoxyd die Konstitution I. zukommen, während die Leichtigkeit, mit welcher das *o*-Kresylenoxyd ein Tetranitroderivat bildet, darauf schließen läßt, daß das *o*-Derivat die Konstitution II. besitzt. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 173—76. 20/2.)

DÜSTERBEHN.

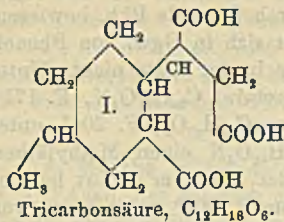
**Paul Sabatier und M. Murat**, *Direkte Hydrierung der Phenyllessigsäureester; Darstellung der Cyclohexyllessigsäure*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 922; C. 1912. I. 1776.) Die Phenyllessigsäureester lassen sich in Ggw. von sehr aktivem Ni und viel H bei  $180^\circ$  glatt zu den korrespondierenden *Cyclohexyllessigsäureestern* reduzieren. Diese Ester sind farblose Fll., D. < W., von anfänglich nicht unangenehm, dann aber äußerst anhaftendem Geruch. — Cyclohexyllessigsäuremethylester, Kp.  $200\text{--}202^\circ$  (korr.), D.<sub>4</sub><sup>0</sup> 0,9961, D.<sub>4</sub><sup>14</sup> 0,9896,  $n_D^{14} = 1,459$ , Mol.-Refr. 43,2, ber. 43,0. — Äthylester, Kp.  $211\text{--}212^\circ$  (korr.), D.<sub>4</sub><sup>0</sup> 0,9626, D.<sub>4</sub><sup>14</sup> 0,9537,  $n_D^{14} = 1,451$ , Mol.-Refr. 47,84, ber. 47,89. — Propylester, Kp.  $228\text{--}229^\circ$  (korr.), D.<sub>4</sub><sup>0</sup> 0,9560, D.<sub>4</sub><sup>15</sup> 0,9431,  $n_D^{15} = 1,450$ , Mol.-Refr. 52,28, ber. 52,50. — Isobutylester, Kp.  $240\text{ bis }241^\circ$ , D.<sub>4</sub><sup>0</sup> 0,9445, D.<sub>4</sub><sup>14</sup> 0,9307,  $n_D^{14} = 1,452$ , Mol.-Refr. 57,5, ber. 57,1. — Isoamylester, Kp.  $250\text{--}251^\circ$ , D.<sub>4</sub><sup>0</sup> 0,9388, D.<sub>4</sub><sup>16</sup> 0,9267,  $n_D^{16} = 1,454$ , Mol.-Refr. 61,76, ber. 61,70. — Durch Verseifen dieser Ester mit alkoh. Kalilauge erhält man die *Cyclohexyllessigsäure*, weiße, unangenehm nach Buttersäure riechende Krystalle, F.  $32^\circ$ , Kp.  $245^\circ$  (korr.), D. nahezu 1,00, wl. in W., rötet Lackmuspapier stark. Amid, weiße Blättchen, F.  $167\text{--}168^\circ$  (korr.).

Die Ester des Benzylalkohols können auf die gleiche Weise nicht hydriert werden. So zerfällt das *Benzylacetat* bei der Behandlung mit H in Ggw. von Ni bei  $180^\circ$  in Toluol u. Essigsäure. Die Hydrozimtsäureester lassen sich dagegen in der oben angegebenen Weise regelrecht hydrieren. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 424—27. [10/2.\*]) DÜSTERBEHN.

**J. Bongault**, *Über die Phenyl- $\alpha$ -oxycrotonsäure. Ein Beispiel eines Äthers eines Ketonhydrates*. (Forts. von S. 918.) Wird die Verb.  $\text{C}_{30}\text{H}_{33}\text{O}_6\text{N} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{COOH}) \cdot \text{O} \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{CONH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , in saurer Lsg. mit  $\text{KMnO}_4$  behandelt, so verliert sie  $\text{H}_2\text{O} + (\text{OH})_2$  und geht in die Verb.  $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}$  (neben-

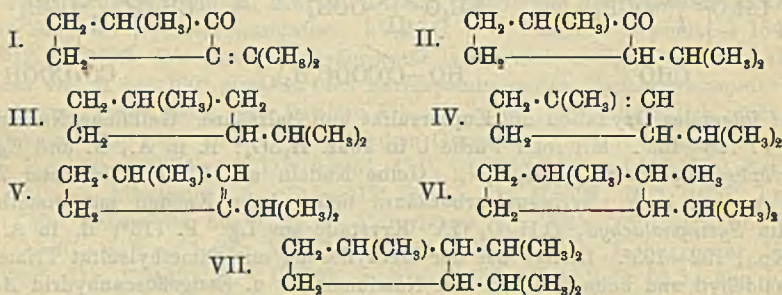


dem Pseudo- $\beta$ -selinen (vgl. S. 531) wurde mit alkal. Bromlsg. oxydiert. Dabei entsteht eine *Tricarbonsäure*,  $C_{12}H_{18}O_6$  (I.), F. 188°, die durch Lösen in A. u. Ausfällen durch Chlf. als weißer Nd. erhalten wird, der zunächst auf 2 Mol.-Gew. der S. ungefähr 1 Mol.-Gew.  $CHCl_3$  festhält, das erst beim Trocknen im Vakuum entfernt werden kann. *Methylester*,  $C_{15}H_{24}O_6$ ; Kp. 200—205°;  $D_4^{20}$  1,140;  $n_D^{20} = 1,47948$ ;  $\alpha_D = -27^\circ 48'$ . Bei der Verseifung des Esters würde die S. vom F. 188° wieder in unverändertem Zustand zurückgewonnen. Die *Diketomonocarbon-*



säure,  $C_{14}H_{22}O_4$ , aus dem Ortho- $\alpha$ -selinen (vgl. S. 531) lieferte bei der Behandlung mit alkal. Bromlsg. die gleiche *Tricarbonsäure*,  $C_{12}H_{18}O_6$  (I.), F. 188°, wie aus dem Diketon. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 599—603. 22/2. [Februar.] Breslau. Lab. der Techn. Hochschule.)  
ALEFELD.

**Marcel Godchot und Félix Taboury**, *Über die katalytische Hydrierung des Camphorons und über einige neue Cyclopentankohlenwasserstoffe*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 681; C. 1911. I. 1581.) Camphoron (I.) geht bei der Einw. von H in Ggw. von Ni bei 130° quantitativ in *Dihydrocamphoron* (*Methyl-1-isopropyl-3-cyclopentanon-2*) (II.), menthonartig riechende Fl., Kp. 182—183°, über. Hydriert man das Camphoron oder Dihydrocamphoron in Ggw. von Ni bei 280°, so erhält man das *Methyl-1-isopropyl-3-cyclopentan* (III.), terpenartig riechende Fl., Kp. 132—134°,  $D_4^{18}$  0,773,  $n_D^{19} = 1,4250$ , Mol.-Refr. 41,72, ber. 41,42. Die gleiche Verb. entsteht, wenn man das *Methyl-1-isopropyl-3-cyclopentanol-2* in Ggw. von  $ZnCl_2$  erhitzt u. das resultierende Gemisch der beiden ungesättigten *KW-stoffe* IV.



u. V., Kp. 143—145°,  $D_4^{18}$  0,786,  $n_D^{18} = 1,4465$ , in Ggw. von Ni bei 170° hydriert. — Läßt man  $CH_3MgJ$  auf Dihydrocamphoron einwirken, so erhält man ein Gemisch von  $\Delta_1$ - und  $\Delta_2$ -*Dimethyl-1,2-isopropyl-3-cyclopentan*, Kp. 150—155°,  $D_4^{17}$  0,812,  $n_D^{17} = 1,4500$ , welches durch H in Ggw. von Ni bei 180° in *Dimethyl-1,2-isopropyl-3-cyclopentan* (VI.), terpenartig riechende Fl., Kp. 146—148°,  $D_4^{16}$  0,786,  $n_D^{16} = 1,4337$ , Mol.-Refr. 46,32, ber. 46,03, verwandelt wird. In analoger Weise erhält man aus Isopropylmagnesiumjodid auf Dihydrocamphoron ein Gemisch von zwei isomeren, ungesättigten *KW-stoffen*, Kp. 160—168°,  $D_4^{16}$  0,812,  $n_D^{16} = 1,4509$ , und durch Behandeln desselben mit H und Ni bei 180° das *Methyl-1-diisopropyl-2,3-cyclopentan* (VII.), terpenartig riechende Fl., Kp. 150—152°,  $D_4^{17}$  0,781,  $n_D^{17} = 1,4318$ , Mol.-Refr. 54,71, ber. 55,23. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 471—73. [10/2.\*])  
DÜSTERBEHN.

**R. Locquin**, *Beobachtungen über die Verfahren zur Darstellung der Terpenyl- und Terebinsäure*. Entgegen den Angaben von TIEMANN entsteht bei der Oxy-



dation des Methoäthylheptanonolids mittels  $\text{HNO}_3$  neben Terebinsäure auch Terpenylsäure, und zwar letztere S. als Hauptprod. Auch bei der Einw. von  $\text{HNO}_3$  auf Pinonsäure entsteht neben anderen SS. eine beträchtliche Menge von Terpenylsäure, doch stört die geringe Menge Pinsäure, welche sich bei dieser Oxydation ebenfalls bildet, sehr die Krystallisation der Terpenylsäure. Zur Darst. der letzteren S. läßt man 92 g des im gleichen Gewicht Eg. gel. *Methoäthylheptanonolids* im Laufe von 3—4 Stdn. in 1 kg schwach sd.  $\text{HNO}_3$ , D. 1,38, eintropfen, dampft die Fl. in einer weiten Schale zur Sirupdicke ein, verd. den Rückstand mit viel W., dampft von neuem ein und wiederholt diesen Prozeß so oft, bis die flüchtigen SS. entfernt sind. Den pastenförmigen, völlig wasserfreien Rückstand verreibt man mit viel Ä., wodurch die Terebinsäure nahezu vollständig in krystallinischer Form abgeschieden wird, fällt den Rest dieser S. aus der äth. Mutterlauge durch PAe. aus und isoliert aus der Ä.-PAe.-Mutterlauge die Terpenylsäure in üblicher Weise. Ausbeute an letzterer 40 g = 58,2%, an Terebinsäure 16 g = 18,6%. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 166—69. 20/2. Lyon. Lab. f. organ. Chem. d. Fakultät d. Wissenschaften.)

DÜSTERBEHN.

H. J. M. Creighton, *Über die katalytische Zersetzung und optische Aktivierung der Bromcamphocarbonsäure*. Vf. setzt eine von BREDIG und FAJANS (Ztschr. f. physik. Ch. 73. 54; C. 1910. II. 134) begonnene Unters. fort, die gezeigt hat, daß verhältnismäßig geringe Mengen organischer Basen den Zerfall der in organischen Mitteln gelösten *Bromcamphocarbonsäure* in Bromcampher und  $\text{CO}_2$  außerordentlich zu beschleunigen vermögen. Die zunächst dargestellten *d*- und *l*-*Camphocarbonsäuren* schm. bei 127—128°, die *inaktive Camphocarbonsäure* bei 136—137°; die *i*-Säure ist also wohl racemisch. Der Grad der spezifischen optischen Drehung der aktiven SS. ist  $[\alpha]_D^{25} = 61,1^\circ$ , die Affinitätskonstante derselben 0,000175. Die SS. waren vollständig rein. Die durch Bromierung in essigsaurer Lsg. bei Zimmertemp. dargestellten *Bromcamphocarbonsäuren* konnten nur in einem Reinheitsgrad von ca. 97% erhalten werden. Es schm. die aktiven SS. bei ca. 111°, die inaktive S. bei 122°; der Winkel der optischen Drehung beträgt 78°.

Durch kinetische Messungen wurde nun festgestellt, daß der Zerfall von Bromcamphocarbonsäure in  $\text{CO}_2$  und Bromcampher bei Anwendung von Benzoesäureäthylester als Lösungsmittel, als eine Rk. zweiter Ordnung, bei Anwendung von Acetophenon als Lösungsmittel aber als eine Rk. erster Ordnung verläuft. Die Erklärung für diese Verschiedenheit ergab sich aus Messungen des Mol.-Gew. des Bromcampfers, nach welchen der Bromcampher in Benzoesäureäthylester gelöst doppeltes, in Acetophenon gelöst aber einfaches Mol.-Gew. besitzt. Die Angaben von FAJANS (l. c.), daß organische Basen die Zers. der Bromcamphocarbonsäuren in  $\text{CO}_2$  u. Bromcampher sehr beschleunigen, wurde bestätigt. Es wurde die Zers. der *d*-, *l*- und *i*-Bromcampfersäure in Benzoesäureäthylesterlsg. ohne Katalysator und mit Chinidin als Katalysator bei 40° gemessen, in Acetophenollsg. ebenso. Außer Chinidin kamen als Katalysatoren aber noch zur Verwendung: Anilin, Chinaldin, Chinin, Nicotin, Benzylamin, Triisobutylamin, Diisobutylamin, Isoamylamin, Tripropylamin, Coniin, Piperidin.

Bei Verwendung von sehr schwachen Basen, wie Anilin als Katalysator, oder bei Zusatz nur sehr geringer Mengen starker Basen wird die Ordnung der Rk. vollständig verändert; die Zers. verläuft in Acetophenollsg. dann nach der ersten Ordnung. Bei allen starken Basen in größeren Mengen nimmt die Geschwindigkeit der Rk. mit der Zers. der S. zu. Bei höherer Temp. tritt der ansteigende Gang der Geschwindigkeit und der Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung mit fortschreitender Rk. deutlicher hervor. Bemerkenswert wird, daß der Zusatz des pikrinsauren Salzes der katalysierenden Base die Zers. bei 40° nicht beeinflußt,

während das benzoesaure Salz sie erheblich beschleunigt. Die Zunahme der Zersetzungsgeschwindigkeit mit fortschreitender Rk. ist vermutlich dem Auftreten von Zwischenreaktionen zuzuschreiben, welche relativ kleine, einander völlig oder fast gleiche Geschwindigkeitskonstanten haben.

Optisch aktive Basen, wie z. B. Chinin oder Chinidin, katalysieren die Zers. der Antipoden der S. in verschiedenem Grade. Der Unterschied zwischen den Zersetzungsgeschwindigkeiten der beiden optisch isomeren SS. ging in einigen Fällen bis 30%. Dieses katalytische Verhalten optisch aktiver Basen bildet ein Analogon zu der Spezifität der Enzyme. Durch die stereochemisch spezifische, katalytische Wrkg. von optisch aktiven Basen wurden aus inaktiver Bromcamphocarbonsäure optisch aktiver Bromcampher und optisch aktive Bromcamphocarbonsäure dargestellt, und zwar, wie die Theorie voraussetzen ließ, sowohl die linksdrehenden, wie die rechtsdrehenden Formen. Die sehr geringe elektrolytische Leitfähigkeit der verschiedenen Basen in Acetophenon geht, abgesehen von wenigen Ausnahmen, parallel mit dem Grad der Beschleunigung, mit welcher sie Bromcamphocarbonsäure zersetzen. Damit soll aber nicht gesagt sein, daß die Leitfähigkeit die Reihenfolge der katalytischen Wrkg. allein bestimmt oder ihr proportional geht. (Ztschr. f. physik. Ch. 81. 543—72. 8/1. 1913. [18/9. 1912.] Zürich. Eidgen. Techn. Hochschule. Lab. f. physik. Chem. u. Elektrochemie.) LEIMBACH.

Cesare Serono, *Über die Konstitution des Luteins*. Nach den Darlegungen des Vfs. und dessen früheren Arbeiten (vgl. SERONO, PALOZZI, Arch. d. Farmacol. sperim. 10. 553; C. 1911. II. 772) genügen die Unterss. von WILLSTÄTTER und ESCHER (Ztschr. f. physiol. Ch. 76. 214; C. 1912. I. 1020) nicht, um die Identität des Luteins mit Xanthophyll zu beweisen. Das von ihnen erhaltene Lutein ist nach seinen physikalischen Eigenschaften (Krystallform, F.) und nach seiner elementaren Zus. als Cholesterinäther ungesättigter Fettsäuren, namentlich der Ölsäure, aufzufassen. Seine physiologische Funktion ist mit der des Carotins in keiner Weise vergleichbar. (Arch. d. Farmacol. sperim. 14. 509—11. 1/12. 1912. Rom. Med.-pharmakol. Inst. Biol.-chem. Abt.) GUGGENHEIM.

L. Marchlewski, *Zur Chemie des Chlorophylls. Antwort an R. Willstätter*. (Vgl. LIEBIGS Ann. 390. 269; C. 1912. II. 1729.) Polemik, in der gleichzeitig ein Rückblick über die Entw. der Chlorophyllechemie gegeben ist. Die einzelnen Angaben, aus denen hervorzuheben ist, daß das Phäophytin WILLSTÄTTERS prinzipiell identisch ist mit dem Chlorophyllan, müssen im Original eingesehen werden. (LIEBIGS Ann. 395. 194—210. 30/1. 1913. [28/11. 1912.] Krakau. Med.-chem. Lab. d. Jagellionischen Univ.) FÖRSTER.

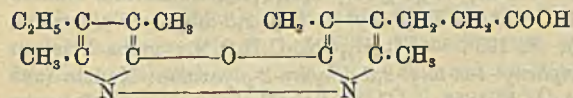
Hans Fischer und E. Bartholomäus, *Über Porphyrinogen*. (Vorläufige Mitteilung.) 5 g Hämtn geben mit 5 g Jodphosphonium, 50 ccm Eg. und 25 ccm HJ (D. 1,96) beim Schütteln im zugeschmolzenen Rohr (10—11 Tage lang), Eingießen in die 6-fache Menge W. und Zusatz von 33%ig. NaOH ein Prod., das Vff. Porphyrinogen,  $C_{33}H_{43}O_4N_4$ , nennen; Prismen, aus Methylalkohol, sintert ab 190° unter scheinbarer Zers.; ohne scharfen F.; ist außerordentlich luft- und ganz besonders lichtempfindlich; wl. in W., PAe., Bzl., Ä., Chlf., mäßig l. in A. und Methylalkohol, ll. in Aceton; in unreinem Zustand in fast allen genannten Lösungsmitteln spielend l.; wl. in 50%ig.  $H_2SO_4$  und verd. HCl, ll. in konz. HCl; l. in Soda ohne sichtbare  $CO_2$ -Entw., kaum in Bicarbonat; die EHRLICHsche Aldehydrk. ist negativ, jedoch entsteht sehr schnell, besonders im Sonnenlicht oder bei Ggw. von  $FeCl_3$  eine intensive Rotfärbung, die jedoch auch durch HCl allein hervorgerufen wird. Die saure Lsg. zeigt im Spektroskop drei Streifen, im Orange, Grün oder Blauviolett; bei

Zusatz von Alkali schlägt die rote Farbe der Lsg. in Gelb um, u. spektroskopisch sind jetzt vier Streifen, im Rot, Gelbgrün, Grün und Blauviolett zu konstatieren. Als Nebenprodd. der Porphyrinogengewinnung konnten *Hämopyrrolpikratgemisch* (F. 112—116°) und *Phonopyrrolcarbonsäurepikrat* (F. 157—158°) isoliert werden.

Bei der Einw. von Natriummethylat auf Porphyrinogen im Rohr bei ca. 230° entsteht *Phyllopyrrol* und als Nebenprod. anscheinend *Mesoporphyrin*, dessen HCl-Salz Nadelchen bildet. — Bei der Oxydation von Porphyrinogen mit PbO<sub>2</sub> in schwefelsaurer Suspension entsteht *Methyläthylmaleinimid* (F. 68—69°) u. *Hämätinsäure* (F. 111°). — Im Tiervers. erwies sich der farblose Körper als sensibilisierend, d. h. weiße Mäuse, die dem strahlenden Licht ausgesetzt wurden, gingen ein, während im Dunkeln gehaltene Kontrolltiere erheblich länger am Leben blieben; Meerschweinchen wurden in ähnlicher Weise sensibilisiert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46: 511—14. 22/2. [8/2.] München. II. Medizin. Klinik.)  
BUSCH.

Hans Fischer und Heinrich Röse, *Einwirkung von Natriummethylat auf Bilirubinsäure, Bilirubin und Hemibilirubin*. Analog früheren Unterss. (vgl. S. 933 und 1115), bei denen durch C-Atome miteinander verknüpfte Pyrrole durch Natriummethylat in monomolekulare Pyrrole gespalten wurden, haben Vff. in vorliegender Arbeit aus *Bilirubin* und auch aus *Hemibilirubin* mit Natriummethylat im Rohr bei 220—230° *2,4,5-Trimethylpyrrol-3-propionsäure*, Pikrat, C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub>, F. 125 bis 126°, erhalten. — Da man bei der Reduktion ohne vorherige Behandlung mit Natriummethylat nur die isomere trisubstituierte Phonopyrrolcarbonsäure erhält, so muß im Hemibilirubin eine freie CH-Gruppe vorhanden sein. Weiterhin ist es nach dem Befunde der tetrasubstituierten S. wahrscheinlich, daß die Muttersubstanz dieses Körpers durch ein C-Atom mit dem nächsten Pyrrolkern verknüpft ist.

Aus Bilirubinsäure entstand auf dieselbe Weise, mit Natriummethylat im Rohr bei 220—230°, die tetrasubstituierte S. nicht, sondern ein neuer Körper, den Vff. *Xanthobilirubinsäure*, C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub>, nennen; gelbe Prismen, u. Mk., aus A., F. 274°; l. in 1/10-n. NaOH, teilweise l. in Bicarbonat, gibt mit Eg.-HJ die Bilirubinsäure zurück. — Dieser Körper ist vielleicht mit der *Dehydrobilinsäure* von PILOTY und THANNHAUSER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2393; C. 1912. II. 1368) identisch; sollte

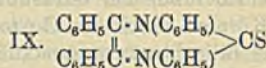
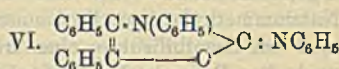
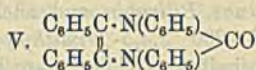
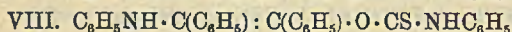
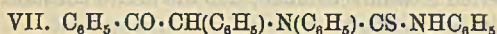
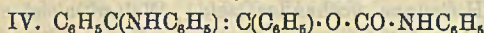
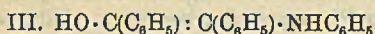
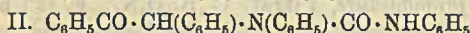
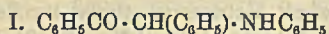


ein Oxydationsprod. vorliegen, so würde nebenstehende Formel seiner Konstitution Rechnung tragen. — Da die tetra-

substituierte S. nicht aus der Bilirubinsäure mit Natriummethylat entsteht, die Bilirubinsäurekonfiguration aber im Bilirubin, bezw. Hemibilirubin vorgebildet ist, wie aus der B. von Xanthobilirubinsäure als Nebenprod. aus diesen letzten beiden Körpern bei der Einw. von Natriummethylat hervorgeht, so muß die tetrasubstituierte S. aus einem selbständig vorhandenen Pyrrolkern hervorgegangen sein, womit zum ersten Male der Beweis geliefert ist, daß im Hemibilirubin u. Bilirubin ein dritter Pyrrolkern vorhanden sein muß. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 439—42. 22/2. [3/2.] München. II. Medizin. Klinik.)  
BUSCH.

Sidney Albert Brazier und Hamilton Mc Combie, *Kondensation von α-Keto-β-anilino-α,β-diphenyläthan und seinen Homologen mit Phenylisocyanat und Phenylsenföf.* (Vgl. EVEREST, MC COMBIE, Journ. Chem. Soc. London 99. 1746; C. 1911. II. 1934.) Werden α-Keto-β-anilino-α,β-diphenyläthan (I.) u. Phenylisocyanat erhitzt, so entsteht eine Verb. C<sub>27</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> durch Addition von 2 Mol. Isocyanat. Greift das Phenylisocyanat bei der sek. Aminogruppe ein, so ist das Prod. Desyl-s-diphenylcarbamid (II.). Nun vermag aber α-Keto-β-anilino-α,β-diphenyläthan ebenso wie seine Derivate auch in

der Enolform (III.) zu reagieren. Hier könnte dann Phenylisocyanat die Hydroxylgruppe angreifen, und dem Reaktionsprod. käme Formel IV. zu. — Kocht man die Verb.  $C_{37}H_{20}O_2N_2$  mit alkoh. HCl, so wird W. herausgenommen und eine säure- u. alkalibeständige und von  $PCl_5$  nicht angreifbare Verb.  $C_{37}H_{20}ON_2$  gebildet. Hinsichtlich der Formeln, für welche V. und VI. möglich erscheinen, spricht die Beständigkeit gegen VI., desgleichen das Verhalten der aus Phenylsenföf und  $\alpha$ -Keto- $\beta$ -anilino- $\alpha, \beta$ -diphenyläthan erhaltenen Verb. In diesem Falle ergibt nämlich die Behandlung des Reaktionsprod. (VII. oder VIII.) mit alkoh. HCl einen O-freien Körper,  $C_{37}H_{20}N_2S$ . Aus einer Verb. VIII. wäre es aber unmöglich, W. zu eliminieren. Daher sind die in beiden Fällen mit alkoh. HCl entstehenden Verbb. als 1,3,4,5-Tetraphenyl-2,3-dihydro-2-glyoxalon (V.) und 1,3,4,5-Tetraphenyl-2,3-dihydro-2-glyoxalithion (IX.) zu bezeichnen. — Die Glyoxalone lassen sich dem Verhalten gegen Pikrinsäure nach in zwei Arten teilen: Tetraphenyl-, Triphenyl-p-tolyl- u. Triphenyl- $\beta$ -naphthylglyoxalone liefern rote Pikrate von der Zus. 2 Mol. Glyoxalon auf 1 Mol. Pikrinsäure; Triphenyl-m-tolyl- u. Triphenyl-o-tolylglyoxalone aber sind gelb und enthalten Glyoxalon u. Pikrinsäure in äquimolekularen Teilen. Den Ausdruck *Glyoxalithione* schlagen die Vf. vor für Glyoxalone, in welchen die CO-Gruppe durch die CS-Gruppe ersetzt ist.



Experimentelles. Verb.  $C_{37}H_{20}O_2N_2$ ; Nadeln mit 1 Mol. Krystallmethylalkohol (aus Methylalkohol); wl. in k. A.; Nadeln mit 1 Mol. Krystallbenzol (aus Benzol); F. 124—125°; liefert beim Kochen mit alkoh. HCl 1,3,4,5-Tetraphenyl-2,3-dihydro-2-glyoxalon,  $C_{37}H_{20}ON_2$  (V.); Nadeln (aus A. oder Bzl.); F. 204°; wl. in k. A.; l. in h. Bzl. und Eg. — Pikrat,  $2C_{37}H_{20}ON_2 \cdot C_6H_5O_7N_3$ ; dunkelrote Nadeln (aus absol. A. oder Eg.); F. 171°. — 3,4,5-Triphenyl-1-o-tolyl-2,3-dihydro-2-glyoxalon,  $C_{28}H_{22}ON_2$ ; Krystalle (aus A.); F. 193°. —  $C_{28}H_{22}ON_2 \cdot C_6H_5O_7N_3$ ; gelbe Prismen (aus Eg.); F. 169°. — 3,4,5-Triphenyl-1-m-tolyl-2,3-dihydro-2-glyoxalon; Nadeln (aus Methylalkohol oder Bzl. + PAe.); F. 185°. —  $C_{33}H_{22}ON_2 \cdot C_6H_5O_7N_3$ ; gelbe Prismen (aus absol. A.); F. 172°. — 3,4,5-Triphenyl-1-p-tolyl-2,3-dihydro-2-glyoxalon; aus  $\alpha$ -Keto- $\beta$ -p-toluidino- $\alpha, \beta$ -diphenyläthan und Phenylisocyanat auf dem Wasserbad; man kocht das Reaktionsprod. mit alkoh. HCl; Nadeln (aus absol. A.); F. 206°; ll. in Eg. —  $2C_{28}H_{22}ON_2 \cdot C_6H_5O_7N_3$ ; dunkelrote Nadeln (aus absol. A.); F. 188°. — 3,4,5-Triphenyl-1- $\beta$ -naphthyl-2,3-dihydro-2-glyoxalon,  $C_{31}H_{22}ON_2$ ; Nadelchen (aus Methylalkohol); F. 182—183°; ll. in Eg., Bzl., h. A. und PAe.; wl. in Ä. —  $2C_{31}H_{22}ON_2 \cdot C_6H_5O_7N_3$ ; hellrote Krystalle (aus absol. A.); F. 201°.

1,3,4,5-Tetraphenyl-2,3-dihydro-2-glyoxalithion,  $C_{37}H_{20}N_2S$  (IX.); Nadeln (aus Eg.); F. 249—250°. — 3,4,5-Triphenyl-1-o-tolyl-2,3-dihydro-2-glyoxalithion,  $C_{28}H_{22}N_2S$ ; Krystalle (aus Amylalkohol); F. 240°. — 3,4,5-Triphenyl-1-m-tolyl-2,3-dihydro-2-glyoxalithion; Nadeln (aus absol. A.); F. 189°. — 3,4,5-Triphenyl-1-p-tolyl-2,3-dihydro-2-glyoxalithion; Nadeln (aus Eg. oder Amylalkohol); F. 234°. —  $\alpha$ -Keto- $\beta$ -2-naphthylamino- $\alpha, \beta$ -diphenyläthan,  $C_9H_5CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot NHC_{10}H_7$ ; aus Benzoin und Phenylisocyanat bei 150° in  $3\frac{1}{2}$  Stdn.; Krystalle (aus Amylalkohol); F. 131—132°. — HCl-Salz; Krystalle; F. 200° unter Zers. — 3,4,5-Triphenyl-1- $\beta$ -naphthyl-2,3-dihydro-2-glyoxalithion,  $C_{31}H_{22}N_2S$ ; Krystalle (aus Amylalkohol); F. 219°; ll. in Aceton und

Bzl., wl. in k. A. (Journ. Chem. Soc. London 101. 2352—58. Dezember 1912. Chem. Dep. Univ. Edgbaston, Birmingham.) BLOCH.

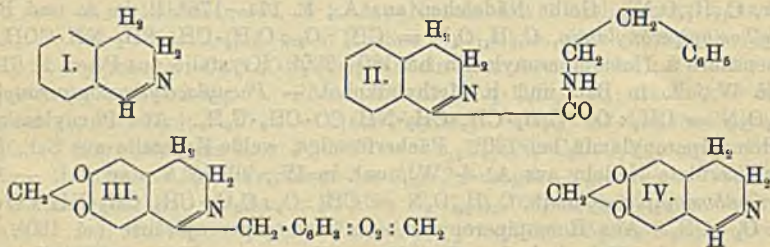
**Herman Decker**, *Zur Darstellung von Säureamiden und Acylierung der Aminogruppe*. Die HOFMANNsche Methode zur Darst. von Säureamiden durch Erhitzen von Ammoniumsalzen der Carbonsäuren, die wenig benutzt wird, läßt sich für viele Fälle brauchbar gestalten, wenn man mit Hilfe eines BUNSENSchen Gasregulators eine Optimumtemp. innehält, bei der die Wasserabspaltung bereits stattfindet, die Dissoziation aber noch gering ist. Die zur Vollendung der Rk. notwendige Zeit variiert bei verschiedenen Verss. mit dem gleichen Ausgangsmaterial außerordentlich stark. Die Ursache sind wahrscheinlich katalytische Faktoren.

Experimenteller Teil. (Gemeinsam mit **Walter Kropp**, **Heinrich Hoyer**, **Clemens Zoellner** und **Paul Becker**.) *Formylphenäthylamin* (*Phenäthylformamid*),  $C_9H_{11}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot COH$ . Aus Ameisensäurem Phenäthylamin bei 170—180°. Zähflüssiges, farbloses Öl,  $Kp_{.85}$  210—214°,  $Kp_{.14}$  183—185°,  $Kp_{.21}$  193 bis 196°. — *Phenylacetylphenäthylamin*,  $C_8H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . Aus Phenyllessigsäure und Phenäthylamin bei 180°. — *Acetylphenäthylamin*,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NO \cdot CH_3$ . Aus Essigsäure u. Phenäthylamin. Weiße Blättchen, F. 101°, ll. in A. u. Bzl., unl. in W. — *Piperonylessigsäureäthylester*,  $C_{12}H_{14}O_4 = CH_2 : O_2 : C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$ . Rumartig riechende Fl., Kp. 303°, unl. in W. — *Amid der Piperonylessigsäure* (*Piperonylacetylamid*),  $C_{10}H_{11}O_3N = CH_2 : O_2 : C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CONH_2$ . Aus dem Ammoniumsalz der S. bei 200—220°. Weiße Blättchen aus Lg. oder Chlf., F. 122—123°. — *Homopiperonylamin*,  $CH_2 : O_2 : C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . Aus vorstehendem Amid mit Natriumhypochlorit. Öl,  $Kp_{.20}$  166°. Zeigt Kohlensäure an. — Carbonat. Krystallinisch, F. ca. 110°, l. in Bzl. — Chloroplatinat, F. ca. 225° unter Zers. — Hydrochlorid,  $C_6H_5 \cdot O_2 \cdot NHCl$ . Nadeln oder Schuppen aus A., F. 207—208°, l. in 3—4 Tln. k. W., sl. in h. W., zll. in A. — Pikrat,  $C_{15}H_{14}O_9N_4$ . Gelbe Nadelchen aus A., F. 174—176°, ll. in A. und Bzl. — *Formylhomopiperonylamin*,  $C_{10}H_{11}O_3N = CH_2 : O_2 : C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot COH$ . Aus Ameisensäure u. Homopiperonylamin bei 180—200°. Krystalle aus PAe., F. 61—62°, unl. in W., ll. in Bzl. und h. Methylalkohol. — *Phenylacetylhomopiperonylamin*,  $C_{17}H_{17}O_3N = CH_2 : O_2 : C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . Aus Phenyllessigsäure und Homopiperonylamin bei 160°. Fächerförmige, weiße Krystalle aus Bzl., F. 96°. Weiße, verfilzte Nadeln aus A. + W., unl. in W., sl. in A. und Bzl. — *Piperonylhomopiperonylamin*,  $C_{18}H_{17}O_5N = CH_2 : O_2 : C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . Aus Homopiperonylamin u. Homopiperonylsäure bei 160°. Krystalle aus A. oder Toluol + Lg., F. 119°. — *Homopiperonylsäure*,  $CH_2 : O_2 : C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot COOH$ . Aus Saffrol in Aceton mit Kaliumpermanganat. — *Oxalyldiphenäthylamin*,  $C_{18}H_{20}O_2N_2 = (C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO)_2$ . Aus Phenäthylamin und Oxalsäure bei 180—200°. Weiße Nadeln aus Bzl. oder A., F. 186°, unzers. destillierbar. — *Oxalyldihomopiperonylamin*,  $C_{30}H_{30}O_6N_2 = (CH_2 : O_2 : C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO)_2$ . Aus Homopiperonylamin u. Oxalsäure bei 170—180°. Weiße Nadelchen aus Bzl., F. 196—197°. — *Piperonylacrylsäureisobutylamid* (*Fagaramid*),  $C_{14}H_{17}O_3N = CH_2 : O_2 : C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3)_2$ . Aus Piperonylacrylsäure und Isobutylamin bei 190—200°. Weiße Nadelchen aus verd. A. oder PAe., F. 116—117°. Identisch mit dem Fagaramid aus der Wurzelrinde von Fagara xanthoxyloides. (LIEBIGS Ann. 395. 282—99. 11/2. 1913. [23/11. 1912.] Hannover. Organ.-chem. Lab. d. techn. Hochschule.) POSNER.

**Herman Decker**, **Walter Kropp**, **Heinrich Hoyer** und **Paul Becker**, II. *Dihydroisochinolin-synthesen*. Die Vff. haben gefunden, daß sich der Ringschluß der Acylderivate des Phenäthylamins zu Dihydroisochinolinderivaten in einem

indifferenten Lösungsmittel von geeignetem Kp. auch mit Phosphorpentachlorid u. Phosphoroxychlorid ohne Anwendung von Aluminiumchlorid ausführen läßt. Bei der Kondensation der Formylderivate entstehen die Ringbasen unter Umständen nur in äußerst schwacher Ausbeute, weil der größte Teil der Formylverb. der früher (LIEBIGS Ann. 382. 370; C. 1911. II. 870) beschriebenen trimolekularen Kondensation zu einem Malonsäurederivat anheimfällt. Diese Nebenreaktion konnte auch im Falle des Formylhomopiperonylamins mit Sicherheit nachgewiesen werden.

*Formylphenäthylamin* liefert bei der Kondensation mit  $\text{PCl}_5$  oder  $\text{POCl}_3$  neben Phenäthylaminomalonyldiphenäthylamid (l. c.) auch kleine Mengen *3,4-Dihydroisochinolin* (I.), das nicht isoliert wurde. — Pikrat,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$ . Dunkelgelbe Blättchen aus A. F. 174—176°. — *1-Benzylidihydroisochinolin*. Aus Phenäthylphenäthylamin mit  $\text{PCl}_5$  oder  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Wasserhelles Öl. Kp.<sub>35</sub> 130—140°. — Pikrat,  $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$ . Hellgelbe Prismen aus A. F. 182°. — *1-Phenyl-3,4-dihydroisochinolin*. Aus Benzoylphenäthylamin mit  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{PCl}_5$  oder  $\text{POCl}_3$ . — Hydrochlorid,  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{NCl}$ . Krystallinisches Pulver aus A. + Ä. F. 225°; ll. in k. W. — *Oxalyldiphenäthylamin* (s. vorstehendes Ref.) liefert bei der Kondensation mit  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{PCl}_5$  oder  $\text{POCl}_3$  durch einseitigen Ringschluß *Dihydroisochinoly-1-carbonsäurephenäthylamid* (II.). — Hydrochlorid. Weiße Nadelchen aus absol. A. F. 191 bis 193°; ll. in A., unl. in Ä. — Pikrat,  $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{O}_8\text{N}_5 = (\text{C}_6\text{H}_5\text{N})\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$ . Zeisigrüne Nadelchen aus A. F. 167—168°; unl. in Bzl. Die beiderseitige Kondensation des Oxalyldiphenäthylamins zu einem Tetrahydroäisochinoly gelang nicht. — *Homopiperonylhomopiperonylamin* (s. vorstehendes Ref.). Aus N-Homopiperonyl-C-piperonylglykokoll durch Erhitzen über den F. Liefert bei der Kondensation mit  $\text{PCl}_5$  in Toluol *1-Piperonylnorhydrastinin* (*Piperonylmethylendioxydihydroisochinolin*),  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}$  (III.). Farblose Schuppen oder Büschel aus P.Ae. F. 136—137°. Gibt mit verd. SS. gelbe, blau fluorescierende Lsgg. — Pikrat,  $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}_{11}\text{N}_4$ . Würfel aus A. F. 220—223° unter Schwärzung und Zers.; swl. in

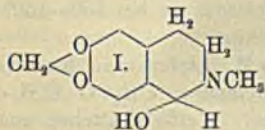


Bzl. und A. — Chloroplatinat,  $\text{C}_{38}\text{H}_{32}\text{O}_6\text{N}_2\text{PtCl}_6 = (\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N})_2\text{PtCl}_6\text{H}_2$ . Gelbe Krystalle aus Salzsäure. Sintert bei 180° unter Schwärzung und Zers. — *1-Piperonylnorhydrastinin*,  $\text{C}_7\text{H}_7 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{N}$  (DRP. 235 538). Aus Phenäthylhomopiperonylamin durch Kondensation mit  $\text{PCl}_5$ . Öl. Kp.<sub>16</sub> 240°. — Pikrat,  $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{O}_9\text{N}_4 = \text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$ . Hellgelbe Nadeln aus A. F. 205—206° unter Schwärzung u. Zers. — *Jodmethylat*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$ ,  $\text{CH}_3\text{J}$ . Gelbe Nadeln. F. 253°. — *Jodäthylat*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ . F. 214°. — *Benzoesaures Homopiperonylamin*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N} = \text{CH}_2 : \text{O}_2 : \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ . Gelbgrüne Nadeln aus Lg. F. 115°; unl. in W. Liefert beim Erhitzen auf 180° *Benzoylhomopiperonylamin*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 : \text{O}_2 : \text{CH}_2$ . Farblose Nadeln aus A. F. 122°; swl. in Bzl., unl. in W. Liefert bei der Kondensation mit  $\text{PCl}_5$  *1-Phenylnorhydrastinin*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{N}$ . Farblose Prismen aus A. F. 141°. — Pikrat,  $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{O}_9\text{N}_4 = \text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$ . Gelbes, krystallinisches Pulver aus A. F. 188—190°. — *Jodmethylat*,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{N}$ ,  $\text{CH}_3\text{J}$ . Feine, gelbe Nadeln. F. 241°. — *Norhydrastinin*,  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{N}$  (IV.). Aus Formylhomopiperonylamin durch Kondensation mit  $\text{PCl}_5$  neben

einem Aminomalonyldiamidderivat (s. unten). Farblose Nadeln aus Lg. oder PAe. F. 90–91°; ll. in A. und Bzl. Im Vakuum unzers. destillierbar. Konz.  $H_2SO_4$  färbt gelb, beim Erwärmen weinrot und dann mißfarbig dunkelrot. Die Lsgg. in verd. SS. sind gelb u. fluorescieren blau. — Hydrochlorid,  $C_{10}H_9O_2N, HCl$ . Gelbe Krystalle; ll. in W. F. 192°. — Pikrat,  $C_{16}H_{15}O_8N_4 = C_{10}H_9O_2N, C_6H_5O_7N_3$ . Krystalle aus A. F. 237–238°; sll. in A., unl. in Bzl. und Ä. — Chloroplatinat,  $C_{30}H_{30}O_4N_2PtCl_6 = (C_{10}H_9O_2N)_2PtCl_6$ . Gelbe Nadeln aus Salzsäure. Wird bei 180° dunkel. F. 240° unter Zers. — 1-Methylnorhydrastinin,  $C_{11}H_{11}O_2N$  (DRP. 235 358). Aus Acetylhomopiperonylamin durch Kondensation mit  $PCl_5$ . — Pikrat,  $C_{11}H_{11}O_2N, C_6H_5O_7N_3$ . F. 232°. — Jodmethylat,  $C_{11}H_{11}O_2N, CH_3J$ . Gelbe Nadeln. F. 257°. — Chlormethylat,  $C_{11}H_{11}O_2N, CH_3Cl$ . Gelblichweiße, federförmige Nadeln aus Aceton. F. ca. 232°. — Chlorbenzylat,  $C_{11}H_{11}O_2N, C_7H_7Cl$ . Gelbe Nadeln; F. 246°.

Formylhomopiperonylamin liefert bei der Kondensation mit  $PCl_5$  neben dem oben beschriebenen Norhydrastinin Homopiperonylaminomalonyldihomopiperonyldiamid,  $C_{30}H_{31}O_8N_3 = CH_2 : O_2 : C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot NH \cdot CH(CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 : O_2 : CH_2)_2$ . Weiße Nadelchen aus 90%ig. A. F. 124–126° unter Zers.; ll. in A., unl. in W. — Pikrat,  $C_{38}H_{34}O_{15}N_6$ . Gelbe Tafeln aus A. + Essigester. F. 210 bis 211° unter Zers.; swl. in A. und Bzl. — Hydrochlorid,  $C_{30}H_{35}O_8N_3Cl$ . Weiße Nadelchen. F. 182–183°; ll. in A., wl. in W., unl. in Ä. (LIEBIGS Ann. 395. 299 bis 320. 11/2. 1913. [23/11. 1912.] Hannover. Organ.-chem. Lab. d. techn. Hochschule.) POSNER.

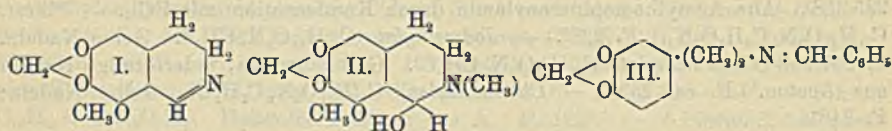
Herman Decker, III. Synthesen des Hydrastinins und seiner N-Homologen. Die im vorhergehenden Ref. mitgeteilte Synthese des Norhydrastinins ermöglicht eine bequeme Synthese des Hydrastinins, indem es mit Methyljodid dessen quartäres Salz liefert. Hydrastinin,  $C_{11}H_{13}O_3N$  (I). Entsteht in Form der betreffenden Salze aus Norhydrastinin mit Dimethylsulfat oder Methyljodid. Weiße Krystalle aus PAe. F. 116°. — Chlorid,  $C_{11}H_{12}O_3NCl$ . Goldgelbe Krystalle; ll. in W. Fluoresciert in Lsg. blauviolett. — Jodid (Norhydrastininjodmethylat),  $C_{10}H_9O_3NCH_3J$ . Gelbe Tafeln. F. 234°; wl. in k. W. — Perchlorat. Gelbe Spieße; zwl. — Methylsulfat (Norhydrastinindimethylsulfat),  $C_{10}H_9O_3N \cdot (CH_3)_2OSO_2CH_3$ . Hellgelbes, krystallinisches Pulver aus Aceton + Ä. Sehr hygroskopisch. F. 117–119°. Die Lsgg. fluorescieren stark. — Pikrat,  $C_{17}H_{14}O_8N_4 = C_{10}H_9O_3N(CH_3), C_6H_5O_7N_3$ . Federförmige Krystalle aus A. F. 173°; wl. in k. A., unl. in Bzl.



Jodäthylat des Norhydrastinins (Jodid des N-Äthylnorhydrastinins),  $C_{10}H_9O_2N \cdot (C_2H_5)_2J$ . Gelbe Blättchen aus A. F. 222°. — Diäthylsulfat des Norhydrastinins (Äthylsulfat des N-Äthylnorhydrastinins),  $C_{10}H_9O_2N(C_2H_5)_2OSO_2C_2H_5$ . — N-Äthylnorhydrastinin. Die vorstehenden Salze entstehen aus Norhydrastinin mit Äthyljodid, bzw. Diäthylsulfat. — Pikrat,  $C_{18}H_{16}O_9N_4 = C_{10}H_9O_2N(C_2H_5)C_6H_5O_7N_3$ . Krystalle aus A. F. 175°. — Chlorbenzylat des Norhydrastinins,  $C_{10}H_9O_2N(C_2H_7)Cl$ . Hellgelbes, zerfließliches Pulver. F. 215°. — Hydrastinin kann auch aus Piperonylnorhydrastinin (s. vorstehendes Ref.) durch Methylierung, Reduktion und darauf folgende Oxydation unter Abspaltung von Piperonal erhalten werden. (LIEBIGS Ann. 395. 321–28. 11/2. 1913. [23/11. 1912.] Hannover. Organ.-chem. Lab. d. techn. Hochschule.) POSNER.

Herman Decker und Paul Becker, IV. Eine Synthese des Kotarnins und eine dritte Synthese des Hydrastinins. Das zuerst aus Narkotin durch Oxydation

erhaltene Kotarnin läßt sich über das Formylmyristicylamin synthetisch darstellen. *Myristicylamin*. Aus dem Oxim des Homomyristicylaldehyds. — Pikrat. Gelbe Nadelchen. F. 193—194°; ll. in A., swl. in Bzl. — *Formylhomomyristicylamin*,  $C_{11}H_{18}O_4N = CH_2 : O_2 : C_6H_5(OCH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CHO$ . Aus Homomyristicylaminformiat bei 160—170°. Weiße Nadelchen aus Bzl. + Lg. F. 105—106°. Liefert mit Phosphoroxychlorid in Toluol *Norkotarnin* (I.). Hellgelbe Flocken aus Lg. — Pikrat,  $C_{11}H_{11}O_3N, C_6H_5O_7N_3$ . Hellgelbe Nadelchen aus A. F. 182—184°; swl. in h. A. — *Kotarnin* (II.). Die Salze entstehen aus Norkotarnin mit Methyl-



jodid oder Dimethylsulfat. — Jodid,  $C_{11}H_{11}O_3N(CH_3)J$ . Goldgelbe Prismen aus A. F. 184—186° unter Zers. Bei ca. 174°. Violettfärbung. — Methylsulfat. Weiße Krystalle. — Pikrat,  $C_{18}H_{16}O_{10}N_4 = C_{11}H_{11}O_3N(CH_3) \cdot C_6H_5O_7N_3$ . F. 129—130°. Erstarrt beim Erkalten und schm. dann bei 143°.

*Benzalhomopiperonylamin*,  $C_{16}H_{16}O_3N$  (III.). Aus Homopiperonylamin u. Benzaldehyd. Hellgelbe Prismen aus A. F. 36°; ll. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln außer W. — *Jodmethylat*,  $CH_2 : O_2 : C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) : CH \cdot C_6H_5$ . Zähes, krystallinisch erstarrendes Öl. Zers. sich mit Wasserdampf oder beim Kochen mit 95%ig. A. u. liefert das Hydrojodid des *N-Monomethylhomopiperonylamins*. Die Base  $C_{10}H_{13}O_2N = CH_2 : O_2 : C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NHCH_3$  bildet ein farbloses Öl. Kp.<sub>34</sub> 156—158°. — Carbonat. Weiße Krystalle. F. 72—75°. — Hydrojodid. Weiße Blättchen aus A. + Essigester. F. 135—136°; sll. in W. und A. — Hydrochlorid,  $C_{14}H_{14}O_2NCl$ . Weiße Blättchen aus A. und Ä. F. 183—185°; sll. in W. und A., unl. in Ä. — Pikrat,  $C_{16}H_{16}O_9N_4$ . Gelbe Blättchen aus Bzl. F. 166 bis 167°; sll. in A., wl. in Bzl. — *Formylmethylhomopiperonylamin*,  $CH_2 : O_2 : C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot CHO$ . Aus vorstehendem Amin und Ameisensäure bei 150—160°. Liefert bei der Kondensation mit  $P_2O_5$  in Toluol *Hydrastinin*.

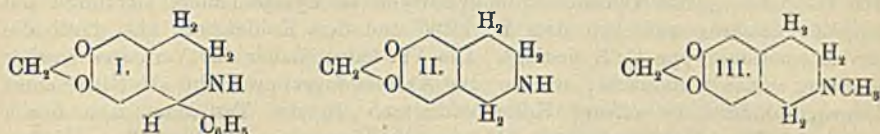
*Jodäthylat* des Benzalhomopiperonylamins. Zähfl., rote M. Liefert beim Kochen mit 95%ig. A. das Hydrojodid des *Monoäthylhomopiperonylamins*,  $CH_2 : O : C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NHC_2H_5$ . — Hydrojodid. Gelbes Krystallpulver. Weiße Blättchen aus Essigester. F. 126—128°; ll. in W. und A. — Hydrochlorid,  $C_{11}H_{16}O_2NCl$ . Weiße Nadelchen aus A. + Ä. F. 183—185°. — Pikrat. Orangerote Blättchen aus A. F. 135—136°; swl. in Bzl. — *Formyläthylhomopiperonylamin*,  $CH_2 : O_2 : C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)CHO$ . Aus vorstehender Base mit Ameisensäure bei 170—180°. Liefert bei der Kondensation mit Phosphoroxychlorid in Bzl. *N-Äthylnorhydrastinin*.

Ein abnormer Verlauf der Addition von Alkyljodiden an Benzalhomopiperonylamin findet statt, wenn man eine gewisse Temperaturgrenze überschreitet oder die Einwirkungsdauer zu lange ausdehnt. Es spaltet sich in diesem Fall Homopiperonyljodid ab und lagert sich an unverändertes Benzalhomopiperonylamin an, während das andere Spaltungsprod. mit Alkyljodid reagiert, so daß man nach der Zers. der Benzalderivate mit Wasserdampf Dihomopiperonylamin und Methyl-, bezw. Dimethylamin erhält. — *Dihomopiperonylamin*,  $(CH_2 : O_2 : C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2NH$ . Das Hydrojodid entsteht aus Benzalhomopiperonylamin und Jodmethyl in Bzl. bei 140°. Die Base bildet weiße Nadelchen aus Chlf. + Bzl. F. 72—75° unter Zers.; ll. in A. und Ä. — Hydrojodid,  $C_{18}H_{20}O_4NJ$ . Hellgelbe Prismen aus W. F. 234—236°; swl. in W., ll. in A., unl. in Ä. — *Trimethylhomopiperonylammoniumjodid*,  $C_{11}H_{18}O_3NJ = CH_2 : O : C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3J$ . Aus Benzalhomopiperonylamin und Methyljodid bei Ggw. von Luftfeuchtigkeit. Weiße



Nadeln aus Ä.-A. F. 260—261°; sll. in W. (LIEBIGS Ann. 395. 328—42. 11/2. 1913. [23/11. 1912.] Hannover. Organ.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) POSNER.

**Herman Decker und Paul Becker, V. Synthesen von Tetrahydroisochinolin-derivaten.** In den Pflanzen kommen Tetrahydroisochinolin-derivate verhältnismäßig häufiger vor als die niedrigeren Hydrierungsstufen. Da nun die Kondensationsprodd. von Homopiperonylamin und ähnlichen Basen mit Carbonsäuren Dihydroisochinolin-derivate liefern, lag es nahe, von den Kondensationsprodd. derselben Basen mit Aldehyden zu Tetrahydroisochinolin-derivaten zu gelangen. Die Aldehyde bilden mit Phenäthylaminbasen leicht Alkylidenamine (sogenannte SCHIFFSche Basen), und diese können in der Tat durch katalytische Agenzien, SS. usw. in Tetrahydroisochinoline umgelagert werden. Wenn man aber gleichzeitig Aldehyd und Amin in Ggw. von Katalysatoren aufeinander einwirken läßt, so verlaufen die Rkk. zum Teil in anderer Richtung, und es entstehen andere, verschiedenen Körperklassen angehörende Verbb. Je nach den Versuchsbedingungen entstehen Alkylidenamine, Tetrahydroisochinoline, N-Methyltetrahydroisochinoline, Dimethylamin-derivate oder hochmolekulare Basen unbekannter Konstitution. Wahrscheinlich entstehen sogar noch andere Verbb.



*1-Phenylnorhydrodrastinin*,  $C_{16}H_{15}O_2N$  (I.). Aus Benzalhomopiperonylamin (s. vorsteh. Ref.) in Bzl. beim Eintropfen in w. konz. Salzsäure. Farblose, sechsseitige Blättchen aus verd. A., F. 97—98°, ll. in Bzl. und A. Bildet an der Luft kein Carbonat. — Nitrat, swl. in verd.  $HNO_3$ . — Hydrochlorid,  $C_{16}H_{15}O_2N \cdot HCl$ . Sechseckige Blättchen, F. 309—311°, wl. in k. W. u. A. — Pikrat,  $C_{16}H_{15}O_2N \cdot C_6H_3O_7N_3$ . Dunkelgelbe Prismen aus A., F. 169—170°, sll. in A. Phenylnorhydrodrastinin entsteht auch aus Phenylnorhydrastinin durch Reduktion mit Natriumamalgam. — *Piperonalhomopiperonylamin*,  $C_{17}H_{15}O_4N = CH_2 : O_2 : C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N : CH \cdot C_6H_5 : O_2 : CH_2$ . Aus Piperonal und Homopiperonylamin. Weiße Prismen aus A., F. 117 bis 118°; wl. in A., ll. in Bzl., unl. in W. — Pikrat,  $C_{17}H_{15}O_4N \cdot C_6H_3O_7N_3$ . Krystallinisch erstarrendes Öl, F. 143—145°, sll. in A. Sehr unbeständig. — *Cinnamylhomopiperonylamin*,  $C_{18}H_{17}O_3N = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 : O_2 : CH_2$ . Aus Homopiperonylamin u. Zimtaldehyd. Weiße Nadeln aus Aceton + W. F. 61 bis 63°, sll. in Bzl. und Ä. — *Methylenhomopiperonylamin*,  $CH_2 : O_2 : C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N : CH_2$ . Aus Homopiperonylamin und 20%ig. Formaldehyd. Öl; unl. in W., wl. in k., zll. in h. A. — *Äthylidenhomopiperonylamin*,  $CH_2 \cdot CH : N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 : O_2 : CH_2$ . Aus Homopiperonylamin und Acetaldehyd. Fl. — *Norhydrodrastinin* (II.) Aus Methylenhomopiperonylamin mit 20%ig. Salzsäure beim Erwärmen. Krystallinisch erstarrendes Öl (F. ca. 81—83°), das sehr schnell  $CO_2$  anzieht. — Carbonat; F. 114—115° unter Zers. — Hydrochlorid,  $C_{16}H_{15}O_2N \cdot HCl$ . Weiße Nadelchen aus A.; F. 274—276°, ll. in W., wl. in A., unl. in Ä. — Hydrobromid,  $C_{16}H_{15}O_2N \cdot HBr$ . F. 256—258°, ll. in W., zwl. in A. — Pikrat,  $C_{16}H_{15}O_2N \cdot C_6H_3O_7N_3 = C_{16}H_{15}O_2N \cdot C_6H_3O_7N_3$ . Dunkelgelbe Nadelchen aus A., F. 229—231° unter Zers. — *Hydrodrastinin* (III.). Die Salze entstehen aus Norhydrodrastinin mit Methyljodid oder Dimethylsulfat. — Hydrojodid (Norhydrodrastininjodmethylat),  $C_{11}H_{14}O_2N \cdot NJ$ . Weiße Nadelchen aus Ä.-A., F. 239—241°. — Methylsulfat (Norhydrodrastinin-dimethylsulfat). Weiße Nadelchen, F. 135—137°. — Hydrochlorid,  $C_{16}H_{15}O_2N \cdot HCl$ . Krystalle aus A., F. 276—278°. — Pikrat,  $C_{16}H_{15}O_2N \cdot C_6H_3O_7N_3$ . Hell-

gelbe Blättchen, F. 174—176°, zll. in A. — Chloroplatinat,  $(C_{10}H_{10}O_2N \cdot CH_3)_2PtCl_2H_2$ . Dunkelgelbe Nadelchen aus 95% A., F. 220—221° unter Zers. Bei der Darst. der Hydrohydrastininsalze entsteht als Nebenprod. die betreffende quartäre Base, die als *Pikrat-Methylat des Hydrohydrastinins*,  $C_{10}H_{10}O_2N(CH_3)_2C_6H_5O_2N_3$ , isoliert wurde. Dunkelrote Blättchen aus A., F. 145—147°, wl. in W., ll. in A. Norhydrohydrastinin reagiert nicht weiter mit Formaldehyd. — *Hydrohydrastinin* entsteht auch direkt aus salzsaurem Homopiperonylamin und Formaldehyd bei 130°. Die freie Base  $C_{11}H_{19}O_2N$  bildet feine Nadelchen, F. 66°. Kp.<sub>752</sub> 301—303°. Hydrohydrastinin entsteht ferner aus N-Methylhomopiperonylamin oder aus Norhydrohydrastinin mit Formaldehyd.

Die Vff. gehen dann auf die Theorie der sogenannten ESCHWEILERSchen Reaktion (Methylierung mit Hilfe von Formaldehyd) und auf die Wichtigkeit des Formaldehyds für die Synthesen von Pflanzenstoffen ein. (LIEBIGS Ann. 395. 342—62. 11/2. 1913. [23/11. 1912.] Hannover. Organ. chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) POSNER.

**Herman Decker und Paul Becker**, VI. *Über die quaternären Salze der Alkylidenamine und eine allgemeine Methode der Alkylierung primärer Amine zu sekundären.* Die Umlagerung der Cyclammoniumhydroxyde in Cyclaminanole ist durch die doppelte Bindung zwischen dem Stickstoff und dem Kohlenstoff, also durch die sog. Azomethingruppe C:N bedingt. Die Vff. haben daher das Verhalten solcher quartärer Salze untersucht, welche die Azomethingruppe nicht als Glied eines Ringes, sondern in offener Kette enthalten. In der Tat kann man durch Anlagerung von Halogenalkylen,  $R^1J$ , an Alkylidenamine,  $R^2 \cdot CH : NR$ , zu Verb.  $R^2 \cdot CH : N(R)(R^1)J$  gelangen, wenn man berücksichtigt, daß die Rk. umkehrbar ist, daß sich durch Abspaltung und Wiederanlagerung von Jodalkylen Nebenreaktionen abspielen können, die zu zwei neuen quartären Salzen  $R^2 \cdot CH : N(R^1)(R^1)J$  und  $R^2 \cdot CH : N(R)(R)J$  führen, und daß die normalen quartären Salze Umlagerungen, Ringschließungen, Polymerisationen usw. unterworfen sind. Die normalen Jodide sind empfindlich. Sie verändern sich leicht an der Luft und am Licht. Mit W. oder A. zers. sie sich sofort in den Aldehyd  $R^2CHO$  und das sekundäre Amin  $HNRR^1$ . Man kann also auf diesem Wege scheinbar allgemein primäre Amine zu sekundären alkylieren. Wahrscheinlich werden die quartären Salze der Alkylidenamine durch W. zum Teil in Ammoniumhydroxyde hydrolysiert. Diese lagern sich um unter Aufhebung der doppelten Bindung zwischen Stickstoff und Kohlenstoff, Übergang des fünfwertigen Stickstoffs in dreiwertigen und Wanderung der Hydroxylgruppe an den Kohlenstoff:  $R^2 \cdot CH : N(OH)RR^1 \rightarrow R^2 \cdot CH(OH) \cdot NRR^1$ . Das entstehende Aminocarinol zerfällt aber sofort in Aldehyd und sekundäres Amin. Für aliphatische und solche aromatische sekundäre Amine, welche die Aminogruppe in der Seitenkette enthalten, bietet diese Methode eine ausgiebige Darstellungsweise. Dagegen geben die aromatischen Amine und gewisse andere keine befriedigenden Resultate infolge der erwähnten Nebenreaktionen.

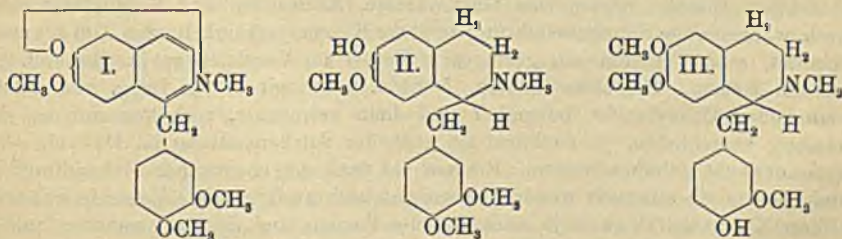
*Benzalphenäthylamin*,  $C_{15}H_{15}N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N : CH \cdot C_6H_5$ . Wasserhelle Prismen, F. 33—34°. Verwittern an der Luft. Ll. in A., Ä. und Bzl. — *Vanillalphenäthylamin*,  $C_{16}H_{17}O_2N = (HO)(CH_2O)C_6H_5 \cdot CH : N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . Aus Vanillin und Phenäthylamin. Weiße Blättchen aus A., F. 108—109°, sll. in h. A. und in Ä. — *N-Methylphenäthylamin*,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_3$ . Aus Benzalphenäthylamin und Methyljodid bei 100° durch Kochen des Additionsprod. mit 95%ig. A. — Hydrojodid,  $C_6H_5 \cdot NJ$ . Weiße Blättchen aus A. + Ä., F. 113—115°. — Hydrochlorid. Weiße Blättchen aus A. + Ä., F. 156—157°. — Pikrat. Hellgelbe Prismen, F. 141—143°, sll. in A. — Chloroplatinat. Gelbrote Nadelchen aus A., F. 225—226° unter Zers. Methylphenäthylamin entsteht auch aus Phenäthylglycin

oder dessen Hydrochlorid beim Erhitzen über den F. — *N-Monoäthylphenäthylamin*,  $C_8H_9 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_2H_5$ . Aus Benzalphenäthylamin und Äthyljodid. Öl. Bildet an der Luft ein krystallinisches Carbonat. — Hydrojodid,  $C_{10}H_{18}NJ$ . Weiße Blättchen aus A. + Ä., F. 166—168°. — *Monomethyl-p-toluidin*,  $C_8H_{11}N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_3$ . Aus Benzal-p-toluidin und Methyljodid. Wasserhelles Öl,  $Kp_{765}$  209—211°. — Hydrojodid. Hellgelbe Blättchen aus A. + Ä., F. 134—137°. — Hydrochlorid. Weiße Blättchen aus A. + Ä., F. 115—117°, sl. in W. und A. — Pikrat,  $C_{14}H_{14}O_7N_4$ . Goldgelbe Nadeln aus Bzl., F. 130—132° unter Zers., sl. in A., wl. in Bzl. (Als Zwischenprod. bei der Einw. von Methyljodid auf Benzal-p-toluidin entsteht das *Jodmethylat* des letzteren,  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_2J) : CH \cdot C_6H_5$ . Gelbrote Nadelchen aus Chlf. + Lg., F. 114—117°, sl. in A. Zerfällt beim Kochen mit A. in Benzaldehyd und Methyltoluidinhydrojodid.) Methyl-p-toluidin entsteht auch aus *Önanthyliden-p-toluidin* (zähes gelbes Öl) mit Methyljodid. — *Monoäthylanilin*,  $C_8H_{11}N$ . Aus Benzalanilin und Äthyljodid. Wasserhelles Öl,  $Kp_{745}$  206 bis 208°. Als Nebenprod. entsteht anscheinend *Diäthyldiaminotriphenylmethan*. — Hydrochlorid. Krystalle aus A. + Ä. ohne scharfen F. — Chloroplatinat. Orangerote Nadelchen, F. 254—257°. — *Methylanilin*. Aus Benzalanilin und Methyljodid. — *Methylisobutylamin*,  $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_3$ . Aus Benzalisobutylamin und Methyljodid. — Hydrochlorid,  $C_8H_{14}NCl$ . Weiße Blättchen oder Nadelchen aus Bzl., F. 179—181°, sl. in A. und W., unl. in Ä. — Chloroplatinat. Blaßrote Nadeln aus A. + Ä., F. 196—197°.

Zur Frage nach der Konstitution der Chinolanole kann man aus der hier festgestellten Tatsache der leichten Hydrolysierbarkeit der Gruppierung  $-N(CH_3)-C(OH)H-$  in offener Kette nicht auf die Richtigkeit der offenen Aminoaldehydformel schließen, die die verschiedensten Rkk. der Chinolanole nur unter Annahme eines komplizierten, wenig wahrscheinlichen Reaktionsmechanismus erklärt. (LIEBIGS Ann. 395. 362—77. 11/2. 1913. [23/11. 1912.] Hannover. Organchem. Lab. d. Techn. Hochschule.)

POSNEB.

Herman Decker und Theodor Eichler, VII. Über *Pseudolaudanin*. Durch Reduktion des vor einigen Jahren (LIEBIGS Ann. 358. 288; C. 1908. I. 1186) dargestellten *Phenolbetains des N-Methylnorpapaveriniums* (I.) haben die Vff. eine Base erhalten, die *Pseudolaudanin* (II.) genannt wird, weil sie sich von dem im Opium aufgefundenen *Laudanin* (III.) nur durch eine andere Stellung der freien phenolartigen Oxygruppe unterscheidet.



*Phenolbetain*,  $C_{30}H_{51}O_4N$ , des *N-Methylnorpapaveriniums* (I.). Darst. aus Papaverin, Dimethylsulfat und Bariumhydroxyd. Löslichkeit des wasserfreien Betains in 95%ig. A. 0,128 g in 10 cem bei 20°. Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür *Pseudolaudanin*,  $C_{30}H_{52}O_4N$  (II.). Lösungsmittelhaltige Nadeln aus 50%ig. A. F. 75 bis 85°. Verlieren im Vakuum allmählich das Lösungsmittel und schm. dann bei 111° (108° Sinterung). Krystallinisches Pulver aus Lg. und PAe. F. 112°. — Hydrochlorid. Krystallinisch u. hygroscopisch. — Zinnchlorürdoppelsalz,  $C_{30}H_{52}O_4N$ ,

HCl, SnCl<sub>2</sub>. Große, gelbliche Würfel aus verd. Salzsäure. — Pikrat, C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, C<sub>8</sub>H<sub>3</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>. Gelbe Nadelchen. F. 162—163°; sll. in k. A. — Perchlorat, wl. Nadeln. Pseudolaudanin gibt bei der Oxydation mit Bichromat in schwach saurer Lsg. Vanillinmethyläther, mit Eisenchlorid in neutraler Lsg. eine hochmolekulare Base. Pseudolaudanin gibt mit FeCl<sub>3</sub> und HCl gelbgrüne, mit k., konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nach einigen Minuten, in der Wärme sofort orange gelbe, mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und FeCl<sub>3</sub> bordeauxrote Färbung. (LIEBIGS Ann. 395. 377—80. 11/2. 1913. [23/11. 1912.] Hannover. Organ.-chem. Lab. d. techn. Hochschule.) POSNER.

## Physiologische Chemie.

**Robert Mirande**, *Über die Gegenwart von Callose in der Membran der siphonführenden Meerwasser-algen.* (Vgl. VIRIEUX, C. r. d. l'Acad. des sciences 151. 334; C. 1910. II. 1064.) Die Membran der siphonführenden Meerwasser-algen, z. B. der Caulerpaceen, Bryopsidaceen, Derbesiaceen, Codiaceen, besteht aus Pektin und Callose, enthält aber keine Cellulose, im Gegensatz zu den Vaucheriaceen, welche eine Membran aus Cellulose-Pektin besitzen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 475—77. [10/2.\*].) DÜSTERBEHN.

**Georges Tanret**, *Über die Gegenwart von Stachyose in den Bohnen und den Samen einiger anderer Leguminosen.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 176—82. 20/2. — C. 1913. I. 634.) DÜSTERBEHN.

**F. Jadin und A. Astruc**, *Die Verteilung des Mangans im Pflanzenreich.* (Journ. Pharm. et Chim. [7] 7. 155—61. 16/2. — C. 1912. II. 1471.) DÜSTERBEHN.

**E. Herrmann**, *Pilzsäuren.* Zu den verbreitetsten Säuren in den Pilzen gehören von mehrbasischen Oxal-, Fumar-, Äpfel-, sowie Helvellasäure, von Fettsäuren Ameisen-, Essig-, Buttersäure, mit Aminosäuren, Ergotin- und Sklerotinsäure, sowie die einen Farbstoff bildende Telephorsäure. Es werden die Pilzarten aufgezählt, in welchen diese SS. bisher nachgewiesen worden sind. (Chem.-Ztg. 37. 206. 15/2. Dresden.) BLOCH.

**Friedrich Simon**, *Über die Keimung zuvor belichteter und chemisch vorbehandelter Samen.* Samen von Gartenkresse, Radieschen und Kopfsalat werden durch wochenlange Sonnenbelichtung in ihrer Keimungsfähigkeit zum Teil schwach gehemmt, zum Teil um ein geringes gefördert im Vergleich zu im Dunkeln gehaltenen Samen. Dieselben Samen, 5 Stdn. lang mit 1%ig. Lsgg. von Ferrisulfat oder Uranylsulfat behandelt und dann getrocknet, verhalten sich bei der Keimung verschieden, je nachdem sie nach der Salzbehandlung im Dunkeln oder im Sonnenlicht gehalten waren. Blieben sie nach der chemischen Behandlung im Dunkeln, bis sie ausgesät wurden, so zeigten sich zwar gewisse Verschiedenheiten in ihrer Keimungsfähigkeit je nach Art des Samens und des angewandten Salzes, im allgemeinen aber war eine hemmende Wrkg. deutlich. Wurden die chemisch vorbehandelten Samen zunächst wochenlang belichtet und dann erst ausgesät, so waren die Resultate zwar nicht für alle Fälle gleichsinnige, im wesentlichen aber war eine keimungsfördernde Wrkg. festzustellen, die in einigen Fällen (Kresse mit Ferrisulfat, Salat mit Ferrosulfat, Hafer mit Ferrosulfat und Uranylsulfat behandelt) sogar recht erheblich war.

Vf. deutet seine Verss. dahin, daß die Metallverbb. primär hemmend wirken, und daß diese Hemmung sekundär durch die Belichtung aufgehoben wird, wobei

eine Spaltung der Metallverbb. durch das Licht eine Rolle spielen mag. (Biochem. Ztschr. 48. 410—17. 11/2. [11/1.] Berlin.)  
RIESSER.

L. Maquenne und E. Demoussy, *Über den Wert der Chlorophyllkoeffizienten und deren Beziehungen zu den wahren Atmungsquotienten.* (Vgl. S. 715 und 1037.) Die Wiederholung der Verss. von BONNIER und MANGIN unter Zugrundelegung der von den Vf. ermittelten wahren Atmungsquotienten hatte folgendes Ergebnis. Der rohe Chlorophyllkoeffizient liegt gewöhnlich zwischen dem Atmungsquotienten u. der Größe 1. Der wahre Chlorophyllkoeffizient ist nahezu = 1. Der O, welcher sich aus einem grünen Blatte in der Sonne entwickelt, rührt fast ausschließlich von der Zers. der von der atmosphärischen Luft und der normalen Atmung gelieferten CO<sub>2</sub> her. Der Assimilationsvorgang ändert das Verhältnis von H und O in der Zus. der pflanzlichen Gewebe nicht merklich; der Gasaustausch, welchen diese im Verlaufe ihres Wachstums erleiden, wird vor allem, wenn nicht ausschließlich von der Atmungstätigkeit hervorgerufen. Die Schwankungen im Gasaustausch während des Tages oder der Nacht, welche sich zwischen der Atmosphäre und einer Pflanze vollziehen, d. h. also die Schwankungen in der Zus. der letzteren, sind in der Hauptsache eine Folge des Einflusses der Hitze auf den Atmungsquotienten. Umgekehrt sind die Schwankungen, welche der wahre Atmungsquotient infolge der Temperaturänderungen erleidet, auf die Modifikationen zurückzuführen, welche die chemische Zus. der pflanzlichen Gewebe unter dem Einfluß der Hitze erfährt, während die Chlorophylltätigkeit hiervon nicht berührt wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 506—12. [17/2.\*].)  
DÜSTERBEHN.

G. André, *Über die Wanderung der Mineralbestandteile und über die Verdrängung derselben bei den in Wasser eingetauchten Blättern.* (Vgl. S. 634.) Vf. hat seine Verss. mit Kastanienblättern im Jahre 1912 fortgesetzt und auf alle normalen Bestandteile, wie N, P, S, CaO, MgO und K<sub>2</sub>O, ausgedehnt. Der Gehalt an Mineralstoffen und N war infolge der verschieden hohen Temp. der beiden Jahre im Jahre 1912 weniger hoch als im Jahre 1911. Die Wanderung der Mineralstoffe u. des N vollzog sich in beiden Jahren im gleichen Sinne. Der Gehalt an S u. CaO nahm in der Zeit vom 2. Juni bis 25. Sept. beträchtlich zu, wohl infolge einer Anhäufung von CaSO<sub>4</sub> im Blatt. Die Wanderung des N und P trat im Jahre 1911 stärker hervor, als im Jahre 1912. — Der Übertritt des N, P und K<sub>2</sub>O aus den Blättern in das sie umgebende W. im Laufe eines Monats vollzog sich in beiden Jahren in gleicher Stärke. Der Kalk widersteht von den salzartigen Bestandteilen am stärksten der Exosmose; nur der fünfte Teil dieser Base ging in die äußere Fl. über, während die Exosmose des MgO eine weit beträchtlichere war. Die Ausscheidung des SO<sub>3</sub> ist derjenigen der H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> vergleichbar. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 564—66. [17/2.\*].)  
DÜSTERBEHN.

R. Fosse, *Bildung von Harnstoff durch die höheren Pflanzen.* (Vgl. S. 31 und 948.) In noch stärkerem Maße als *Aspergillus niger* und *Penicillium glaucum* vermögen die höheren Pflanzen Harnstoff zu bilden. So konnte Vf. diesen Körper in keimendem Weizen, Gerste, Mais, Klee, Erbsen und Bohnen nachweisen. Die Ausbeute an Harnstoff betrug, auf 1 kg trockener Erbsenpflänzchen berechnet, 0,64 g. Aus trockenen, im Ruhezustand befindlichen Erbsen, Mais u. Weizen konnte ebenfalls Harnstoff in Form von Dixanthylharnstoff isoliert werden, während die diesbezüglichen Verss. bei der weißen Lupine und den Gemüsebohnen negativ ausfielen. Beim Keimen häuft sich der Harnstoff im Embryo an; die Kotyledonen sind frei oder nahezu frei von diesem Körper. In Maispflänzchen, welche aseptisch gekeimt hatten und in ausgewachsenen Pflanzen, die in einer sterilen Nährlsg. kulti-

viert worden waren, ließ sich ebenfalls Harnstoff nachweisen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 567—68. [17/2.\*])  
DÜSTERBEHN.

**W. W. Lepeschkin**, *Zur Kenntnis der Einwirkung supramaximaler Temperaturen auf die Pflanze*. Bei einer Temp., die nur wenig höher als das Maximum liegt, gehen die Pflanzen zugrunde. In Verss. mit *Tradescantia discolor* und der roten Rübe konnte Vf. nachweisen, daß auch in solchem Falle ebenso wie bei seinen Verss. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 28. 91; C. 1910. II. 323) das Absterben durch Koagulation der Plasmaeiweißkörper verursacht wird. Es hat die Abhängigkeit der Koagulationstemp. des Protoplasmas einen logarithmischen Charakter und kann in Form ähnlicher Kurven dargestellt werden, wie sie BUGLIA (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 5. 291; C. 1910. I. 664) für die Koagulation von Eiweißsolen aufgestellt hat. Daraus folgt noch, daß die Koagulation der Plasmaeiweißkörper auch schon bei Zimmertemp. erfolgen muß. Berechnungen ergaben, daß der Plasmaeiweißkörper bei 20° 200—100000-mal unbeständiger ist als die unbelebten Eiweißsole. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 30. 703—14. 30/1. 1913. [26/12. 1912.] Kasan.)  
KEMPE.

**Rudolf Höber**, *Messungen der inneren Leitfähigkeit von Zellen*. 3. Mitteilung. (Vgl. PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 133. 237; 148. 189; C. 1912. II. 848. 2117.) Die vom Vf. früher beschriebene Methode, die innere Leitfähigkeit von Zellen aus der Dämpfung von elektrischen Schwingungen zu bestimmen, wurde so abgeändert, daß statt 100 ccm zur Messung schon ca. 15 ccm Zellen ausreichen. Die früher an Blutkörperchen gewonnenen Ergebnisse konnten mit dem modifizierten Verf. bestätigt werden. — Ferner beschreibt Vf. eine Art KOHLRAUSCHSche Leitfähigkeitsmessung, bei der an Stelle des niedrigfrequenten Wechselstroms Schwingungen verwendet werden. Die *Leitfähigkeit der Blutkörperchen* ist bei dem hochfrequenten Wechselstrom viel größer als bei dem niedrigfrequenten; ihr Wert nähert sich dem durch die Dämpfungsmessungen gefundenen Wert für die innere Leitfähigkeit. Zur Messung genügen wenige ccm Zellen. — Mit beiden Methoden wird die innere *Leitfähigkeit von Froschmuskeln* bestimmt; diese entspricht der Leitfähigkeit einer 0,1—0,2%ig. Kochsalzlg. — Vf. kritisiert zum Schluß eine Anzahl Einwände gegen die Annahme einer beschränkten Permeabilität der Zelloberfläche, der Plasmahaut und weist darauf hin, daß die Tatsache einer erheblichen inneren Leitfähigkeit, die die gewöhnliche KOHLRAUSCHSche weit übersteigt, den direkten Beweis der beschränkten Permeabilität der Plasmahaut bedeutet. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 150. 15—45. 13/2. Kiel. Phys. Inst. d. Univ.)  
RONA.

**Peter Rona** und **Paul György**, *Über das Natrium- und das Carbonation im Serum*. Beitrag zur Frage des „nicht diffusiblen Alkalis“ im Serum. Aus den Unterss. ergibt sich, daß, wenn auch nicht die gesamte, so doch jedenfalls praktisch die gesamte Menge des Natriums im Serum als diffusibel angenommen werden muß. Ferner geben die Verss. gewisse Anhaltspunkte dafür, daß die Eiweißkörper nicht in dem Maße wie W. als Lösungsmittel für das Na in Betracht kommen. Allerdings muß hierbei auch der bemerkenswerte Einfluß der nicht dialysierenden Elektrolyte auf die Verteilung der Ionen im Gleichgewichtszustand innen und außen von der für Eiweiß undurchgängigen Membran in Betracht gezogen werden; doch wird man deren Rolle in diesem speziellen Falle auf Grund der Annahmen von DONNAN bei dem vorliegenden Konzentrationsverhältnis zwischen dem nicht diffusiblen und dem diffusiblen Salz nicht als nennenswert veranschlagen dürfen. Auch für die Gesamtkohlensäure zeigte es sich, daß deren Menge zumindest zum größten Teil

in frei diffusibler Form vorhanden ist. (Biochem. Ztschr. 48. 278—90. 5/2. 1913. [23/12. 1912.] Berlin. Biochem. Lab. des städt. Krankenhauses am Urban.) RONA.

**P. Schmidt**, *Studien über das Komplement*. Bei wiederholter Filtration verd. Komplements durch das gleiche Berkefeldfilter tritt des öfteren schon mit schwachen Amboceptordosen nachweisbares Komplementkolloid in das Filtrat über, infolge Anreicherung der Eiweißkörper und ihrer Schutzwrkg. in der Kerze. Das erste, bei guten Filterkerzen fast immer unwirksame eiweißreiche Filtrat vermag das sog. Komplementmittelstück ebenso zu aktivieren, wie der besalzene Albuminabguß, der bei der Globulinausflockung mittels Dialyse oder mittels Säurebehandlung nach Verdünnung mit dest. W. gewonnen wird. Das *Komplementkolloid* ist mit größter Wahrscheinlichkeit ein einheitlicher Eiweißkörper und wird bei der Globulinausflockung nur mitgerissen und physikal. adsorbiert, nicht chemisch gespalten. Das weitere Schicksal des adsorbierten Komplements hängt von dem umgebenden Medium ab. In Albuminlg. bleibt die physikal. Bindung eine lockere, leicht löbbare, infolge der Schutzwrkg. der Albumine. Ebenso verhält es sich in elektrolytfreiem W. In physiolog. NaCl-Lsg. scheint die Adsorption eine immer stärkere zu werden, so daß schließlich schon nach einer Reihe von Stunden eine Loslösung des Komplementkolloids mißlingen kann. Je zahlreicher, und vor allem je größer die Globulinpartikelchen in einem bestimmten Vol., desto mehr wird Komplementkolloid fest gebunden. Albuminlsgg. und hämolytische Amboceptoren vermögen die Adsorption des Kolloids, wenn sie nicht schon zu fest geworden, zu lockern und das Komplement völlig frei zu machen.

Sowohl der aktive Albuminabguß, als auch das aktive Komplementfiltrat enthalten Komplementkolloid, welches mit starken Amboceptordosen häufig noch nachweisbar ist. Es tritt also bei der Mischung von Globulinsediment und Albuminabguß nicht nur eine Befreiung des Komplementkolloids von der Globulinoberfläche, sondern gleichzeitig auch eine Summierung der Komplementkolloidteilchen bis zur Schwellendosis der Wirksamkeit ein. (Arch. f. Hyg. 76. 284—92. Leipzig. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

**Edmund Weil**, *Über die Wirkungsweise des Komplementes bei der Hämolyse*. Die Verss. sollen Aufschluß geben über die Bindungsweise des Komplements bei der *Hämolyse*. Sie ergaben als sicheres Resultat, daß sensibilisierte Blutkörperchen das durch Kobragift inaktivierte Meerschweinchenserum in seiner Wrkg. abschwächen, d. h. daß sie Mittel- und Endstück gebunden haben. Das Verhalten der zur Hämolyse notwendigen dritten Komponente des Komplements ist ein besonderes. Ihre Menge erscheint nach eingetretener Hämolyse nur dann in geringem Grade vermindert, wenn besonders stark sensibilisierte Blutkörperchen angewandt werden. Bei weniger starker Sensibilisierung bleibt jedoch die dritte Komponente intakt; sie wird also, obwohl sie zum Zustandekommen der Hämolyse unentbehrlich ist, nicht verbraucht oder verankert. (Biochem. Ztschr. 48. 347—61. 11/2. [7/1.] Prag. Hygien. Inst. d. Univ.) RIESSER.

**G. Patein**, *Histone und Nucleohistone; ihr Nachweis in den Flüssigkeiten des Organismus*. Vf. untersuchte Blutserum nach der Methode von GOUBEAU (Bull. de l'Acad. Royale de méd. de Belgique [IV] 25. 925) auf die Anwesenheit von Nucleohistonen. Die mit Essigsäure ausgefällten Proteine wurden durch wiederholtes Lösen mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und Fällen mit Essigsäure gereinigt. Um die eventuelle Anwesenheit eines Nucleohistons zu beweisen, wurde einerseits auf Histon mit der NH<sub>3</sub>-Methode von GOUBEAU, andererseits auf Nuclein mit der Xanthinprobe gefahndet. Im menschlichen und im Pferdeserum, sowie in der Ascitesflüssigkeit ist

nach diesem Verf. kein *Nucleohiston* nachweisbar. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 7. 55—60. 16/1.)  
GUGGENHEIM.

**Louis Choquard**, *Fortgesetzte Untersuchungen über die physiologische Permeabilität der Zellen. 5. Über die Narkose lipoidreicher und lipoidarmer Gewebe gleicher Art.* Die Tatsache, daß der Herzmuskel lipoidreicher ist als der Skelettmuskel, gestattet, an zwei Geweben genau gleicher Funktion den Einfluß der Lipide auf den Wirkungsmechanismus der Narkotica zu untersuchen. In den mitgeteilten Verss. (Einzelheiten siehe Original) am Herz- und Skelettmuskel fand Vf. keine gesetzmäßige Beziehung zwischen narkotischer Kraft und Teilungskoeffizienten. Daraus folgt, daß die „Lipoidtheorie“ die Permeabilität dieser Gebilde nicht zureichend zu erklären vermag. (Ztschr. f. Biologie 60. 101—62. 20/2. 1913. [28/12. 1912.] Bern. Physiolog. Inst. d. Univ.)  
RONA.

**W. Sawitsch und G. Zeliony**, *Zur Physiologie des Pylorus.* Die Unterss. zeigen, daß von der Schleimhaut des Pylorus die Sekretion der Fundusdrüsen von allen den Stoffen, die bekannt sind als Erreger der Sekretion (LIEBIGS Fleisch-extrakt, Natr. oleinicum, Natr. bicarbon., Säuren, dest. W., NaCl) sogar bloß bei ihrem unmittelbaren Einführen in den Magen ohne Reizung der Mundhöhle und und der Sinnesorgane erregt wird. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 150. 128—38. 24/2. St. Petersburg. Physiol. Lab. der milit.-med. Akademie u. Kais. Akademie d. Wiss.)  
RONA.

**Gerhard Katsch**, *Beiträge zum Studium der Darmbewegungen. III. Mitteilung. Pharmakologische Einflüsse auf den Darm (bei physiologischer Versuchsanordnung).* Die Bauchfenstermethode (Einsetzen einer durchsichtigen Celluloidplatte in die Bauchwand, vgl. I. und II. Mitteilung, Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 12. 221—52) gestattet, die summarischen Effekte verschiedener Gifte unter möglichst natürlichen Bedingungen zu beobachten. Das Studium der Peristaltik nach dieser Methode zeigte, daß bei intraveröser und subcutaner Einführung verschiedener Pharmaka alle Bewegungsformen des Darmes in gleichsinniger Weise beeinflusst werden. Durch die Vagusreizmittel *Pilocarpin* u. *Physostigmin* wird außer einer mächtigen Motilitätssteigerung eine Hyperämie am Darm erzeugt; die am Darm angeregten Bewegungen haben einen atypischen, pathologischen Charakter. *Atropin* wirkt beruhigend u. bisweilen regularisierend auf die Darmbewegungen. *Adrenalin* verursacht plötzlichen Stillstand des ganzen Darmes, gleichzeitig plötzliches Erblassen; der Stillstand ist vollständiger, aber nicht so anhaltend wie durch *Atropin*. Bei rectaler Einführung ist die Adrenalinhemmung mehr lokal. *Adrenalin* und *Physostigmin* wirken antagonistisch. *Nicotin* macht in hohen Dosen Hemmung und Anämie. Im Anfang der *Kaffein*wrkg. tritt vorübergehende Blässe und Bewegungshemmung ein. Nach Injektion von *Hypophysenextrakten* tritt anfangs eine kurzdauernde Anämie auf, die Darmbewegungen werden mächtig angeregt, die Bewegungen sind koordinierter u. mächtiger als im *Pilocarpin*- u. im *Physostigmin*vers. Durch *Morphin* werden die Darmbewegungen primär beruhigt (im Anfang meist ein vorübergehendes vollständiges Bremsen der Darmbewegungen). Ähnlich wie *Morphin* wirken auch *Pantopon*, *Opon* (morphinfreies *Pantopon*, sowie salzsaures *Apocodein*). (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 12. 253—89. 8/1. Altona. Med. Abt. des Stadtkrankenhauses.)  
GUGGENHEIM.

**Cesare Serono und Antoniette Palozzi**, *Über die Fermente des Pankreas.* In dem unter starken Druck ausgepreßten Glycerinextrakt des Pankreas sind sämtliche Fermente des Pankreas enthalten. Die Aktivität der Fermente bleibt lange erhalten. Die proteolytische Kraft nimmt mit dem Alter des Extraktes, bezw. mit der Umwandlung des Trypsinogens in Trypsin zu. Neben der Diastase findet



sich ein Ferment, welches Maltose in A. verwandelt. Pepsinverdauung zerstört die tryptische Kraft nicht. Durch Zugabe von  $MgSO_4 + NaCl$  kann nur das proteolytische Ferment ausgefällt werden. (Arch. d. Pharmacol. sperim. 14. 501—8. 1/12. 1912. Rom. Mediz.-Pharmakol. Inst. Biol.-chem. Abteilg.) GUGGENHEIM.

**W. E. Burge**, *Die Geschwindigkeit der Zerstörung des Ptyalins beim Durchleiten eines elektrischen Stromes.* (Vgl. Amer. Journ. Physiol. 29. 330; C. 1912. I. 687.) Leitete man durch eine wss. Lsg. von menschlichem Speichel unter Schütteln, so daß eine Anhäufung der Prodd. der Elektrolyse nicht erfolgen konnte, einen elektrischen Strom von 35 Milliampère hindurch, so verschwand die Fähigkeit des Speichels, Stärke in Zucker umzuwandeln, vollständig. Die Geschwindigkeit, mit welcher das Ptyalin durch den elektrischen Strom zerstört wurde, war eine gleichförmige. (Amer. Journ. Physiol. 31. 328—33. 1/2. JOHNS HOPKINS University.)

HENLE.

**Bruno Brunacci**, *Zur Frage des Verhaltens der Amphibien in verschiedenen konzentrierten Lösungen. Bemerkungen zu den Arbeiten von E. L. Backman und C. G. Sundberg.* (Vgl. PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 148. 396; C. 1912. II. 2121.) Vf. stellt fest, daß seine Unterss. früher als die von BACKMAN und SUNDBERG bekannt gemacht worden sind. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 150. 87—91. 13/2. Siena. Physiol. Lab. d. Univ.)

RONA.

**L. Popielski**, *Die Ungerinnbarkeit des Blutes bei der reflektorischen Tätigkeit der Speicheldrüsen und der Bauchspeicheldrüse. Das allgemeine Sekretionsgesetz der Verdauungsäfte.* (Vgl. PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 144. 135; C. 1912. I. 1035.) Bei der Tätigkeit der Speichel- und der Pankreasdrüse auf reflektorischem Wege und bei der Tätigkeit der Speicheldrüsen unter dem Einfluß von Muscarin ist die Drüsensekretion stets von einer Erweiterung der Blutgefäße und einer Verminderung der Blutgerinnbarkeit begleitet. Nach Ansicht des Vfs. bildet sich der die Ungerinnbarkeit des Blutes bewirkende Körper während der Drüsentätigkeit im Endothelium der Capillargefäße der Drüsen. Als allgemeines der Ausscheidungstätigkeit der Verdauungsdrüsen zugrunde liegendes Gesetz wird der Satz aufgestellt: Die Sekretionstätigkeit ist eine Folge der Ungerinnbarkeit des Blutes u. der Erweiterung der Blutgefäße. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1912. Reihe B. 755—68. [3/6.\* 1912.]; PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 150. 1—14. 13/2. 1913. Lemberg. Inst. f. exp. Pharmakologie der Univ.)

KEMPE.

**Emil Zander jr.**, *Zur Frage der Salzwirkung auf die Funktion insuffizienter Nieren.* Bei einem Nephritiker wurde im Stadium (cardio-)renaler Insuffizienz durch  $NaCl$  sofort ein deutlicher antidiuretischer Effekt erzielt, der zur Hemmung der Ausscheidung von W.,  $NaCl$  und N führt, während die Verabreichung anderer Salze, wie  $Na_2SO_4$  und  $KBr$  keine, bzw. keine nachhaltige antidiuretische Wrkg. hat. Die antidiuretische Wrkg. des  $NaCl$  beruht auf der Ggw. des  $Cl$ -Ions. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 12. 317—24. 8/1. Berlin. II. Med. Klinik.) GUGGENHEIM.

**Rudolf Kauffmann**, *Über den Einfluß des Schmerzes und der Digitalis auf die Herzarbeit des normalen Menschen.* Die mit der Methode von BORNSTEIN (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 132. 307) ausgeführten Bestst. des Herzschlagvolumens sprechen dafür, daß auch beim normalen Menschen eine ausgesprochene Gefäßwrkg. der Digitalis vorhanden ist. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 12. 165—79. 8/1. Hamburg. Physiol. Abteilg. am allg. Krankenhaus.) GUGGENHEIM.

**Jerzy Stanislaw Alexandrowicz**, *Beiträge zur vergleichenden Physiologie der Verdauung. 6. Zur Kenntnis der Cellulose und des celluloselösenden Fermentes im*

*Hepatopankreassaft der Schnecke (Helix pomatia)*. Vf. gibt im wesentlichen folgende Zusammenfassung über seine Unterss. Die beiden Krystallisationsformen der Cellulose, die in den Pflanzenschnitten (nach GIBSON) und die in vitro (nach GIBSON u. BUTSCHLI) dargestellten Sphärokrystalle sind als Aggregate radialer Fasern aufzufassen. Diese ist nicht oder nur äußerst schwach anisotrop, in den Pflanzenmembranen hingegen hat sie stark doppelbrechende Eigenschaften; man muß deshalb annehmen, daß in den pflanzlichen Zellhäuten bei der Anordnung der Cellulosemoleküle zu Micellen und dieser zu Micellverbänden Kräfte mitwirken, die die vektoriale Orientierung herbeiführen. — Es gibt in den Pflanzenmembranen zu den Hemicellulosen zu rechnende Stoffe, die die optische Anisotropie der Zellhäute erhöhen. Die krystallisierte Cellulose wird in Hepatopankreassaft von *Helix pomatia* gelöst. Bei der Einw. dieses Saftes auf Dattelnkern-, Steinnuß- und Kaffeebohnen-schnitte, die zur Lag. der Hemicellulosen verschieden vorbehandelt wurden, stellen sich merkwürdige Unterschiede in der Art und Geschwindigkeit des Lösungsvorganges heraus, die teils durch die Veränderung der Struktur der Zellmembranen, teils durch andere Beeinflussung der Fermentkr. erklärt werden können. Auf Grund der Beobachtungen des Lösungsvorganges im Verdauungssaft von *Helix pomatia* und *Limax cinereo-niger* läßt sich hoffen, daß die cellulose- u. hemicelluloselösenden Fermente einiger wirbellosen Tiere auch für die mikrochemischen Unterss. der pflanzlichen Zellhäute Verwendung finden können. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 150. 57—86. 13/2. Jena. Physiolog. Inst. d. Univ.) RONA.

J. Dunin-Borkowski und H. Wachtel, *Über Zuckerresorption im Dünndarm*. Vorläufige Mitteilung. Bei Durchblutungsverss. am überlebenden Darm zeigte es sich, daß die im durchgeflossenen Blut wiedergefundene Menge Zucker viel kleiner war als die aus dem Darm verschwundene Menge. Ähnliche Resultate ergaben Durchspülungsverss. mit Ringerlösung; doch waren die Zuckerverluste hier geringer. Vielleicht wird der resorbierte Zucker durch Eiweißkörper des Blutes gebunden und entzieht sich dadurch dem Nachweis. — Das Studium der osmotischen Verhältnisse bei diesen Verss. zeigte, daß beim Blutdurchspülen das Darmepithel lebt und seine vitale Resorptionskraft durch einseitige Durchlässigkeit offenbart, während beim Ringerdurchspülen das Darmepithel stark beschädigt, wenn nicht getötet wird, da es sich osmotisch fast wie eine tote Diffusionsmembran verhält. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1912. Reihe B. 746—52. [1/7.\* 1912.]) KEMPE.

Kurt Naumann, *Ein Beitrag zur Kenntnis des Ablaufes der Fettresorption im Darmepithel des Frosches*. Der zeitliche Ablauf des Resorptionsvorganges im Darmepithel des Frosches ist in hohem Maße von der Temp. abhängig. Namentlich scheint bei niederen Temp. (2—3°) eine ganz außerordentliche Verzögerung in der Abgabe der im Epithel entstandenen Fetttröpfchen einzutreten. Schon bei der geringsten Fettzufuhr ist der Resorptionsvorgang mit einer Fetttröpfchenbildung im Epithel verknüpft. (Ztschr. f. Biologie 60. 58—74. 5/2. 1913. [29/11. 1912.] Gießen. Physiol. Inst.) RONA.

Alfred Schittenhelm und Robert Ullmann, *Über den Nucleinstoffwechsel unter dem Einfluß des Atophans*. In Verss. an Normalen und Gichtikern zeigte sich die Ausfuhr der Harnsäure nach Nucleinsäureverfütterung bei gleichzeitiger Atophandarreichung beinahe um das Doppelte größer als bei alleiniger Zufuhr von Nucleinsäure. Es scheint danach, daß Atophan eine recht beträchtliche Einwrkg. auf den intermediären Stoffwechsel, besonders den der Nucleine ausübt. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 12. 360—79. 8/1. Erlangen. Med. Klin. d. Univ.) GUGGENHEIM.

**G. M. Fasiani**, *Untersuchungen über die Wirkung des Atophans auf die Nucleasen des Serums*. Die unter der Wrkg. des Atophans eintretende Vermehrung der Harnsäureausscheidung, die auf eine vermehrte Zers. der Nucleinsubstanzen deutet, ließ es möglich erscheinen, daß die Wrkg. des Atophans in einer Aktivierung der Nucleasen des Serums bestände. Es gelang jedoch dem Vf. nicht, einen solchen Einfluß nachzuweisen, weder in vivo nach Eingabe von Atophan, noch in vitro. Die Verfolgung des Nucleinsäurespaltungsvermögens erfolgte durch Beobachtung der Änderung des Rotationsvermögens. (Arch. d. Farmacol. sperim. 14. 480—90. 1/12. 1912. Turin. Univ.-Inst. f. allg. Pathol. Chem. Abt.) GUGGENHEIM.

**Karl Retzlaff**, *Die Atophanwirkung beim Gesunden und beim Gichtiker*. Nach den an Gesunden und Gichtikern ausgeführten Bestat. der Harnsäure, der Purinbasen und der  $P_2O_5$  im Harn ist die Wrkg. des Atophans nicht als eine selektive Nierenwrkg. aufzufassen, sondern als direkte Beeinflussung des Nucleinstoffwechsels. Diese äußert sich in erster Linie in einem während der Atophandarreichung gesteigerten Zerfall von harnsäurebildenden Substanzen, bedingt durch eine durch das Atophan hervorgerufene Steigerung der fermentativen Vorgänge des Nucleinstoffwechsels. Dazu kommt, besonders in der auf die ersten Atophangaben einsetzenden Harnsäureflut sicherlich eine Mobilisierung des im Organismus aufgespeicherten Vorrats an Harnsäure, bezw. Harnsäurevorstufen, und zwar sowohl beim Gichtiker wie beim Gesunden. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 12. 307—16. 8/1. Berlin. I. Med. Klinik.) GUGGENHEIM.

**Ralph S. Lillie**, *Antagonismus zwischen Salzen und Anästheticis. III. Weitere Beobachtungen betreffend die Abnahme der erregenden, permeabilitätsteigernden und toxischen Wirkung von Salzlösungen in Gegenwart von Anästheticis*. (Forts. von Amer. Journ. Physiol. 30. 1; C. 1912. II. 733.) Es wurde der Einfluß der Ggw. einer großen Anzahl anästhetisch wirkender Substanzen auf die erregende, permeabilitätsteigernde und toxische Wrkg. reiner isotonischer NaCl-Lsgg. gegenüber Arenicolalarven studiert. Die untersuchten Anästhetica sind: Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, n-Amyl-, n-Caprylalkohol; Äthylacetat, -propionat, -butyrat, -valerianat, -nitrat; Methyl-, Äthyl-, Phenylurethan;  $CCl_4$ , Nitromethan, Acetonitril, Phenanthren, Naphthalin; Chloralose, Paraldehyd, Phenylharnstoff, Acetanilid, Phenacetin, Methacetin. In der Regel wurden durch die Anästhetica, wenn sie in Konzentrationen, wie sie zur Erzeugung typischer Anästhesie in Seewasser dienen, den NaCl-Lsgg. zugesetzt waren, die charakteristischen Wrkgg., welche sonst unter dem Einfluß von NaCl-Lsgg. auf Arenicolalarven zu beobachten sind, abgeschwächt, oder sie blieben vollständig aus. Die permeabilitätsteigernde und die erregende Wrkg. der Salzlsg. wurde im allgemeinen durch die Anästhetica in gleicher Weise abgeschwächt, bezw. aufgehoben, und es zeigen sowohl die anti-cytolytische wie die antitoxische Wrkg. eines Anästheticums einen deutlichen Parallelismus mit seiner hemmenden Wrkg. (Amer. Journ. Physiol. 31. 255—87. 1/2.) HENLE.

**Ida H. Hyde, Ruth Spray und Irene Howat**, *Der Einfluß des Alkohols auf die Reflexfähigkeit beim Frosch*. Kleine Filtrierpapierscheibchen, welche mit 8%ig. Essigsäure getränkt waren, wurden auf die Haut von Fröschen gelegt, und zwar an diejenigen Stellen, an denen sich die als periphere sensible Organe zu betrachtenden Pigmentflecke befinden, und es wurde die Zeit gemessen, welche verging zwischen dem Augenblick, in welchem die Papierscheibchen aufgelegt wurden, u. dem, in welchem der Frosch den ersten Versuch machte, das Papier abzustreifen. Derartige Verss. wurden sowohl an normalen Fröschen angestellt, wie auch an

solchen, denen man per os oder subcutan verd. Alkohollsgg. verabreicht hatte. Geringere Dosen als 0,05 ccm einer 15<sup>o</sup>/<sub>ig</sub>. Alkohollsg. pro 10 g Frosch hatten keinen Einfluß auf die Reflexzeit. Dosen von 0,1 ccm einer 15<sup>o</sup>/<sub>ig</sub>. Alkohollsg. pro 10 g Frosch und mehr hatten stets eine Verlängerung der Reflexzeit zur Folge, oder sie hoben die Reflexfähigkeit vollständig auf. (Amer. Journ. Physiol. 31. 309 bis 317. 1/2. University of Kansas.) HENLE.

H. Jastrowitz, *Experimentelle Untersuchungen über die therapeutische Bedeutung des Hafermehles*. Verss. an phlorrhizinvergifteten u. pankreasdiabetischen Hunden sprechen gegen die Annahme von KLOTZ (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 9. 539; C. 1912. I. 507), daß die Haferstärke im Darmkanal infolge fermentativer und bakterieller Sonderverhältnisse einen differenten Abbau erleide. Der Umstand, daß beim Pankreasdiabetes sich unter Haferfütterung gelegentlich nicht unwesentliche Mengen Glykogen in der Leber vorfinden, daß der Blutzuckergehalt dieser Tiere nach Haferfütterung ansteigt, daß bei Phlorrhizin- u. Pankreasstieren eine Erhöhung des Zuckergehaltes der Pfortader nach Haferfütterung eintritt, daß bei pankreasdiabetischen Hunden ein Teil des Kohlenhydrats nach Haferdarreichung oxydiert wird, spricht dafür, daß *Haferstärke beim Diabetes wie Dextrose auf dem Pfortaderwege zur Resorption gelangt*. Es wird vermutet, daß nicht das biochemische Verhalten der Stärke, sondern die durch physikalische Eigenschaften des Mehles bedingte langsame Resorption das ausschlaggebende Moment für die therapeutische Wrkg. des Hafermehls beim Diabetes in Betracht kommt. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 12. 207—20. 8/1. Halle a. S. Med. Polyklinik.) GUGGENHEIM.

G. Ewald, *Über intravenöse Verabreichung von Nucleinsäuren und ihren Abbauprodukten beim Hund*. Bei intravenöser Injektion von 5 g Hefe und Thymonucleinsäure trat beim Hund stets mehr Purin-N im Harn auf als verabreicht war. Dieses Verhalten ist zum Teil durch die bei der Verfütterung auftretende Leukocytose bedingt. Daneben besteht noch eine durch die Verwendung von Piperazin als Lösungsmittel hervorgerufene Stoffwechselstörung (Eiweißzerfall). Leukocytose und Stoffwechselstörung zeigen sich auch bei intravenöser Injektion von *Xanthin*, gel. in Piperazin, von *Guanin*, gel. in verd. NaOH, u. von *Harnsäure*, gel. in Piperazin. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 12. 348—59. 8/1. Erlangen. Med. Klinik d. Univ.) GUGGENHEIM.

## Gärungschemie und Bakteriologie.

G. Seiffert und T. Wymer, *Die Brauchbarkeit der Nährlösung nach Seitz als Ersatz für Lackmusmolke*. Vff. haben die PETRUSCHKYSche Lackmusmolke, die SEITZsche Nährlsg. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 71. 405; C. 1912. II. 1301) und eine weitere natürliche Lackmusmolke, deren Darst. unten beschrieben wird, einer vergleichenden Prüfung unterworfen. In der letzteren Molke sind die Eiweißstoffe nicht durch SS., sondern durch ein Neutralsalz, das CaCl<sub>2</sub>, bei Hitze ausgefällt; 1 l frische Milch wird mit 8 ccm einer CaCl<sub>2</sub>-Lsg. in W. von D. 1,1375 versetzt und 1/2 Stde. in sd. W. gestellt. Die Molke filtriert dann klar, gibt mit HNO<sub>3</sub> eine schwache Eiweißreaktion und ist von leicht saurer Rk. Ein Teil der w. Molke wird sofort nach dem Filtrieren mit 3 Tln. dest. W. verd. Auf 100 ccm dieser Mischung werden 6 ccm alkoh. Lackmuslsg. (KAHLBAUM) gegeben. Zur Neutralisation wird eine 0,1<sup>o</sup>/<sub>ig</sub>. NH<sub>3</sub>-Lsg. benutzt. Als neutral wird die Molke angesehen, wenn der colorimetrische Vergleich der Molke mit KAHLBAUMScher Lackmusmolke keinen Unterschied ergibt; darauf findet 1/2-stdg. Sterilisieren im Dampftopf statt. Bact. coli wächst in den 3 Molken sehr stark und ruft einen Farbumschlag in

ein leuchtendes Rot hervor; Typhusbacillen wachsen in den Molken nur sehr wenig; der Umschlag nach Rot ist gering, und dieses hat einen leichten Stich ins Bläuliche. Wie Typhusbacillen verhält sich Dysenterie. Paratyphus B und Enteritis GÄRTNER wachsen in den drei Molken sehr üppig mit einem leichten Umschlag nach Rot, nach 4 Tagen ist die Fl. blau gefärbt. Alle drei Nährlagg. erweisen sich als brauchbar; die künstliche Ersatzmolke nach SEITZ erfüllt in jeder Beziehung die an eine Lackmusmolke zu stellenden Anforderungen. (Arch. f. Hyg. 76. 300—12. München. Bakteriolog. Unters.-Anst.) PROSKAUER.

**Max Rubner**, *Über die Nahrungsaufnahme bei der Hefezelle*. Um die Bedingung der Nahrungsresorption durch die einzelne Zelle kennen zu lernen, sind Studien über die Nahrungsaufnahme einzelliger Lebewesen von Nutzen. Vf. berichtet in Fortsetzung seiner Abhandlungen, welche die Grundzüge des Stoff- und Kraftwechsels der Hefe, das Wachstum und der Rolle der Fermente behandelten, über seine neuen Verss. betreffend die *Resorption* der Nahrung bei Hefezellen. Hierbei handelt es sich in erster Linie um die Resorption von Zucker und von Eiweiß. Vf. zeigt zunächst, daß, entgegen einer weit verbreiteten Anschauung, die durch die Intensität der Gärung gemessene Resorption des Zuckers durch die Hefezelle in weitem Maße von der Konzentration der gebotenen Zuckerlsg. unabhängig ist. Darin liegt ein weiterer Beweis für die nicht einfach physikalische, sondern „physiologische“ Permeabilität der Plasmahaut. Die Menge der durch die Plasmahaut hindurchtretenden Nahrung ist vom normalen Zustand der lebenden Substanz abhängig. Veränderungen des Wassergehaltes, wie bei Behandlung mit starken NaCl-Lsgg., oder Zerreiben der Zellen genügt, um auch diese Lebensfunktion zu mindern oder aufzuheben.

Eine wesentliche Unterstützung der Resorption ist in einer als Adsorption zu deutenden Eigenschaft der Hefezelle zu suchen. Sowohl lebende als durch Toluol abgetötete Hefezellen binden sehr schnell Zucker, auch ohne Gärung, was durch die Abnahme der Zuckermenge in der Nährlsg. leicht erkannt wird. Die adsorbierte Zuckermenge ist zwar nicht groß, würde aber immerhin ausreichen, um für etwa  $\frac{1}{2}$  Stde. die Gärung zu unterhalten. Bei der geschilberten Adsorption wird Wärme gebunden, auch von der durch Toluol abgetöteten Hefe. Diese Erscheinung beruht auf einer fermentativen *Glykogen*-bildung, u. in der Tat ist die bei der Glykogensynthese erfolgende Wärmebindung von der gleichen Größenordnung wie die beim Mischen von Hefe u. Dextrose auftretende thermische Veränderung. Auch die Resorption N-haltiger Nahrung, quantitativ der des Zuckers erheblich nachstehend, wird durch eine Adsorption unterstützt. Vf. hat dies in Verss. mit Pepton gefunden. Wärmetönungen konnten mit Sicherheit dabei nicht festgestellt werden. Gärende, aber nicht wachsende Hefe lagert N als Zellbestandteil, wahrscheinlich als Eiweiß, an, das später wieder verwendet wird. Die höchste Resorptionsleistung für N-haltige Nahrungstoffe wird beim Wachsen der Hefe, und zwar bei der günstigsten Generationsdauer gefunden. Letztere wird nach der Verdopplung des N-Gehaltes der Zellaussaat bestimmt. Auch für die N-haltigen Nahrungstoffe gilt der Satz, daß ihre Resorption von ihrer Konzentration in der Nährlsg. nahezu unabhängig ist.

Der Energieverbrauch der Hefe ist 58-mal so groß als der des Menschen, 157-mal so groß wie der des Pferdes und 3-mal so groß als jener der neugeborenen Maus, die unter den Warmblütlern den höchsten Energieumsatz aufweist. Aus den bekannten Werten für Stoff- und Kraftwechsel der Hefe, sowohl für das Wachstum als für den Zuckerverbrauch im Erhaltungsstoffwechsel und der von NÄGELI zu 300 Quadratmikron (0,00003 qmm) angegebenen Oberflächengröße der Hefezelle berechnet sich die Resorption für 1 qm Oberfläche und 24 Stdn. für die Eiweiß-

aufnahme zu 0,65 g bei 30° und 0,948 g bei 38°, für den Zuckerumsatz zu 5,59 g bei 30° und 8,38 g bei 38°. (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1913. 232—41. 13/2.\* [9/1.] Berlin.)

RIESSER.

**Mnoucha Chwilewsky, geb. Kviat, Über die Beschleunigung der Nitritproduktion in Kulturen von Cholera vibrionen in Nitratbouillon durch deren vorhergehendes Wachstum auf verunreinigtem Boden.** Die colorimetrische Best. von  $N_2O_3$  wurde bei diesen Verss. mittels einer alkoh. Indollsg. (cf. DANÉ, Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 354; Chem.-Ztg. 34. 1057; C. 1911. I. 1763) ausgeführt. Zu 100 cem des zu untersuchenden W. oder z. B. zu 0,1 cem einer 24 Stdn. bei 36° gezüchteten Cholera vibrionnitratbouillon + 100 cem  $N_2O_3$ -freiem Leitungswasser setzt man 1 cem  $H_2SO_4$  (1:1) und 5 cem einer Lsg. von 0,02 g synthetischen Indols in 150 cem 95%ig. A. Die Rk. tritt noch bei einer Verdünnung des  $N_2O_3$  von 1:10 Millionen deutlich ein; man kann noch 0,002 mg  $N_2O_3$  in 100 cem W. sicher nachweisen; von 0,6 mg pro 100 cem W. wird die Unterscheidung der Differenzen unsicher.

Die durch das Aufschütten von Mistjauche und anderen Abwässern bewirkte Verunreinigung der Bodenoberfläche, namentlich in nassen Zeiten, genügt nicht, um auf derselben günstige Entwicklungsbedingungen für die Cholera bacillen zu schaffen. Es muß vielmehr noch eine längere trockene Zeit eintreten, in welcher nicht nur die genügende Menge, sondern auch die geeignete Beschaffenheit von Nährstoffen aus der Tiefe des Bodens der Bodenoberfläche zugeführt werden. (Arch. f. Hyg. 76. 401—19. München. Lab. von Prof. R. EMMERICH.) PROSKAUER.

**A. Prazmowski, Azotobakterstudien. II. Teil: Physiologie und Biologie.** Eine Hauptbedingung für Entw. und Stickstoffbindungstätigkeit des Azotobakters ist die Alkalität des Nährmediums. Als günstig erwiesen sich in erster Linie die Carbonate der alkal. Erden und die Alkalien, dann auch Dikaliumphosphat, Natrium- und Kaliumsilicat. Als ganz besonders förderlich erwiesen sich anorganische und organische Kolloidsubstanzen. Ihre volle Wrkg. entfalten diese Stoffe freilich erst bei Ggw. von kolloidem  $Fe(OH)_3$ . Während jedoch mit Hilfe von rein mineralischen Kolloiden selbst bei größeren Mengen von  $Fe(OH)_3$  eine hohe Stickstoffbindung nur in den seltensten Fällen erlangt werden kann, können organische Kolloide schon bei sehr geringen Mengen von  $Fe(OH)_3$  eine gewaltige Steigerung der N-Bindung hervorrufen. Von organischen Kolloiden kommen sowohl stickstofffreie als auch stickstoffhaltige Abbauprodukte der organischen Substanz als Kraftquelle der N-Bindung in Betracht; beide sind für sich allein unwirksam oder nur schwach wirksam und erlangen ihre volle Wirksamkeit erst im Gemenge miteinander und mit den übrigen bei der N-Bindung wirksamen kolloiden und kristallinen mineralischen Stoffen. Schon die ersten Abbauprod. der organischen Substanz, welche in Dextrin und Pepton vorkommen, üben einen sehr günstigen Einfluß auf die stickstoffbindende Tätigkeit des Azotobakters aus.

Die günstige Wirkung der Humusstoffe des Bodens auf die N-Bindung wird einerseits durch ihre chemische Zus., andererseits durch ihre chemisch physikalischen Eigenschaften bedingt. Die Humusstoffe nehmen als Kraftquelle der N-Bindung die erste Stelle ein. — Üppige Entw. des Azotobakters, reiche Kahlhautbildung, rascher Verbrauch der Glucose gehen nicht immer Hand in Hand mit hoher N-Bindung. — Verschiedene Stämme, ja selbst Ernährungszustände des Azotobakters zeigen hinsichtlich ihrer Stickstoffbindungsfähigkeit und ihres Bedarfes an den bei der N-Bindung wirksamen Substanzen ein sehr verschiedenes Verhalten. — Zwischen der morphologischen Entwicklung und der Bindung des N bestehen nahe Beziehungen. Nur im jugendlichen Zustande seiner

Zellen u. in der vegetativen Lebensperiode kann Azotobakter den atmosphärischen N hinreichend ausgiebig ausnutzen. — Das Auftreten von Fluorescenz in Azotobakterkulturen ist an die Ggw. von Alkalien oder alkal. Erden gebunden. — Auf die B. des braunen Pigments in den Sporenmembranen von Azotobakter wirken  $MgCO_3$ , die Carbonate der Alkalien, Natrium- und Kaliumsilicat, Manganhydroxyd und besonders  $Fe(OH)_3$  fördernd. Ungehinderter Luft-, bezw. Sauerstoffzutritt ist eine Hauptbedingung der Pigmentproduktion. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1912. Reihe B. 855—950. [1/7.\* 1912.])

KEMPE.

## Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Gustav Kabrhel, *Zur Frage der Bedeutung des Bacterium coli in Trinkwässern*. Die quantitative Best. der Colikeime ist eine notwendige Bedingung, wenn man auf diesem Wege zu neuen brauchbaren Kriterien betreffend die Wasserbeurteilung gelangen soll. Wenn es bei Verwendung des PARIETTischen Verfs. mittels 0,1 bis 0,8 ccm W. gelingt, das Bact. coli nachzuweisen, so handelt es sich in solchen Fällen um Wässer, in denen dieses Bacterium in einer großen Menge vorhanden ist, die mit größter Wahrscheinlichkeit nicht unter der Grenze 1250—5000 stehen wird. Die EIJKMANNsche Methode erscheint weniger zur Wasserbeurteilung geeignet als die PARIETTische und diejenige von PETRUSCHKY u. PUSCH (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 43. 304). — Wenn auch die Anreicherungsverfahren wertvolle Schlüsse, bzgl. des quantitativen Gehaltes an Colikeimen ermöglichen; so sind doch die erzielten Resultate zur Schätzung mit bald größerer, bald geringerer Wahrscheinlichkeit zu betrachten, je nach der Größe der Anzahl der zur Anreicherung ausgesetzten Proben. Bessere Aussichten, zur Feststellung der Colikeime, bot ein Fällungsverf., über das in einer anderen Arbeit berichtet werden soll. (Arch. f. Hyg. 76. 257—83. Prag. Hyg. Inst. der Böhmisches Univ.) PROSKAUER.

H. Serger, *Über Konserververgiftungen*. Vf. schildert an einer Reihe von Beispielen, wie leichtsinnig bei Massenerkrankungen zunächst stets etwa genossenen Konserven die Schuld beigemessen wird, obwohl in jedem Falle noch die exakte Unters. eine andere Vergiftungsursache festgestellt hat. (Pharm. Zentralhalle 54. 193—96. 20/2. Braunschweig. Vers.-Station für die Konserven-Industrie.) GRIMME.

Amedeo Colombano, *Ein Fall zahlreicher Arsenvergiftungen durch Verwendung eines Glasballons mit Schwefelsäure*. Eine rohe  $H_2SO_4$  war zur Herst. von  $CO_2$  zu Selterswasser benutzt worden. Das Gas war nicht genügend gewaschen worden, so daß ein Teil des As mit in das W. gelangte, wodurch 6 Personen vergiftet wurden, von denen zwei starben. (Giorn. Farm. Chim. 62. 57—59. Febr. [Jan.] Cagliari. Chem.-pharm. und toxikolog. Inst.) GRIMME.

Paul Trübsbach, *Zur Wermutweinfrage*. Es wird die in einem Gutachten von SÜSS (Der Destillateur und Likörfabrikant 1912. 20/12. und Deutsche Weinzeitung 1912. 24/12.) aufgestellte Forderung, daß Wermutwein einen Mindestgehalt von 70 Raumteilen Wein haben müsse, an Hand eines Gerichtsurteils erörtert und ihr widersprochen (vgl. WOY, Ztschr. f. öffentl. Ch. 18. 303; C. 1912. II. 1240). (Ztschr. f. öffentl. Ch. 19. 63—72. 28/2. [3/1.] Chemnitz.) RÜHLE.

P. Siedler, *Die Verwendbarkeit der Saponine in der Therapie und Limonadenfabrikation*. Angaben nach der Literatur über mehr oder minder große Giftigkeit,

Anwendungsmöglichkeiten und Zulässigkeit der Verwendung in der Limonadenfabrikation. (Pharmaz. Ztg. 58. 148. 19/2.) GRIMME.

J. R. Katz, *Die Ursachen des Altbackenwerdens des Brots vom physikalisch-chemischen Standpunkte betrachtet.* (Ztschr. f. Elektrochem. 19. 202—6. 15/2. — C. 1913. I. 557.) HENLE.

O. Schmiedeberg, *Historische und experimentelle Untersuchungen über die Cichorie und den Cichorienkaffee in diätetischer und gesundheitlicher Beziehung.* Die ersten ausführlichen Nachrichten über die Einführung und den Gebrauch des Cichorienkaffees in Deutschland stammen von CHRIST. GOTTLIEB FÖRSTER (1773). In der 1. Hälfte des 19. Jahrhunderts wird der Cichorienkaffee in gesundheitlicher Hinsicht sehr verschieden beurteilt; anfangs wurden die Ansichten über die arzneilichen Wrkgg. der Cichorie unmittelbar auf den Cichorienkaffee übertragen. Nachdem man begonnen hatte, die Bestandteile der Cichorie und des Cichorienkaffees zu untersuchen und sie mit den des Kaffees zu vergleichen, gelangte man zu den Grundlagen für eine objektivere Beurteilung der guten u. schlechten Eigenschaften dieses Kaffeesurrogats. Die bisherigen chemischen Unterss. der frischen und luftgetrockenen Cichorienwurzel beziehen sich im wesentlichen auf die gewöhnlichen Pflanzenbestandteile und sind nur in bezug auf den hohen Inulingehalt von Bedeutung. Die Wurzel enthält weder Kaffein, noch ein anderes Alkaloid. Zwar bringt Phosphorwolframsäure in den wss., durch Bleiessig von Gummi u. Pflanzenschleim befreiten und dann entbleiten Auszug einen geringen Nd. hervor, dieser jedoch enthält kein Alkaloid. Die durch  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  aus der Phosphorwolframsäureverb. freigemachte Substanz bildet nach dem Eindampfen eine bräunliche, in W. sl., in starkem A. unl., mit SS. sich verbindende M., die N-frei ist und keine deutlichen Eiweißrkk. gibt. Aus 650 g gedarrter Cichorienwurzel wurden nach dem Ausschütteln des nachher erwähnten Bitterstoffes nur 0,32 g dieser Substanz gewonnen.

Der Bitterstoff der Cichorienwurzel, *Intybin*, läßt sich aus der gedarrten Wurzel durch wiederholtes Verrühren mit W. und etwas A.,  $\frac{1}{2}$ -tägiges Stehenlassen des Breies, Auspressen desselben, Fällen der Auspreßflüssigkeiten mit Bleiessig erhalten. Der Nd. wird nach dem Abfiltrieren der Fl. mit 20—25% A. enthaltendem W. ausgewaschen, die bleihaltigen Fl. mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  neutralisiert, filtriert und in flachen Schalen im Luftstrom eines kräftigen Zentrifugalventilators bei 20—25° vom A. befreit und eingengt. Aus der konz. Fl. wird das Intybin durch Ausschütteln mit Essigester erhalten. Es bildet eine leicht gelbliche, amorphe M. von starkem, rein bitterem Geschmack, ist N-frei und reduziert ohne vorheriges Erhitzen mit Mineralsäuren direkt  $\text{CuO}$  in alkal. Lsg. Die Lsgg. in NaOH u. KOH dunkeln bald und reduzieren jetzt alkal. Cu-Lsg. schon bei gewöhnlicher Temp.; danach dürfte der reduzierende Anteil dieses durch Alkali leicht spaltbaren Glykosids Lävulose sein. 650 g gedarrte und gemahlene Cichorienwurzel lieferten 0,59 g, also nur 0,091% Intybin. Auch die geröstete Cichorienwurzel enthält noch Intybin, aber anscheinend in geringer Menge, als die gedarrte. Von den Röstprodd. kann man das Intybin durch Tierkohle befreien, die den Bitterstoff zurückhält und an A. wieder abgibt. Nach Tierverss. ist der Bitterstoff nicht schädlich. Ebenso konnte festgestellt werden, daß beim Rösten keine Prodd. entstehen, welche beim Genuß des Cichorienkaffees, wie es gewöhnlich üblich ist, die Gesundheit zu schädigen geeignet sind.

Die bevorzugte Stellung unter den Kaffeesurrogaten verdankt der Cichorienkaffee seinem Gehalt an Lävulose, die aus dem Inulin entsteht, dextrinartigen Stoffen, Intybin, Röstbitter und den in W. l. oder leicht aufschwemmbareren teer-



artigen Prodd. Da der Cichorienkaffee keinerlei Stoffe enthält, die durch ihren Übergang in das Blut eine Wrkg. hervorbringen könnten, so muß seine Bedeutung nur darin gesucht werden, daß er die Verdauungsvorgänge günstig beeinflusst; es sind vor allem das Intybin und Röstbitter, die dabei eine Rolle spielen. (Arch. f. Hyg. 76. 210—44. Straßburg.)

PROSKAUER.

A. Heiduschka und G. Kaufmann, *Über die Säuren im Honig*. Unterwirft man 100 g Honig der Wasserdampfdest. unter Verwendung von  $\text{CO}_2$ -freiem W., bis 1000 ccm Destillat vorhanden sind, so sind alle flüchtigen SS. des Honigs übergegangen. Die Menge an flüchtigen SS. entsprach bei der ersten Versuchsreihe im Mittel 2,35 ccm, bei der zweiten 1,76 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. KOH. Nachdem in 50 ccm des Destillats die Gesamtsäure durch  $\frac{1}{100}$ -n. KOH festgestellt worden war, wurde der Rest in zwei gleiche Teile geteilt, mit KOH unter Verwendung von Azolithminpapier genau neutralisiert, im Wasserbade auf wenige ccm eingedampft u. die Ameisensäure, das eine Mal nach der Kohlenoxydmethode von WEGENER, das andere Mal nach dem Quecksilberchloridverf. von AUERBACH und PLÜDDEMANN bestimmt. Gefunden wurden in der ersten Versuchsreihe nach dem Quecksilberchloridverf. im Mittel 0,0072 g, nach der Kohlenoxydmethode 0,0063 g, in der zweiten Versuchsreihe 0,0046, bzw. 0,0037 g Ameisensäure pro 100 g Honig. Diese geringen Ameisensäuremengen können sich eventuell auch erst aus den vorhandenen Zuckerarten gebildet haben. Der Rest an flüchtigen SS. (etwas weniger als 50%) besteht vielleicht aus einem Gemisch von Butter-, Baldrian-, Caprin- und Caprylsäure.

Der Gesamtsäuregehalt entsprach bei der ersten Versuchsreihe im Mittel 22,08 ccm, bei der zweiten Versuchsreihe 16,74 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. KOH. Bei der Bestimmung der nicht flüchtigen Säuren (Milch-, Äpfel-, Wein-, Oxal- und Bernsteinsäure) wurde die Methode von HEIDUSCHKA und QUINCKE (Arch. der Pharm. 245. 458; C. 1907. II. 1870) mit einigen Abänderungen benutzt. Gefunden wurden im Mittel 0,0225 g Milchsäure, 0,0019 g Äpfelsäure pro 100 g Honig. Weinsäure wurde nur in Spuren aufgefunden, Bernsteinsäure fehlte völlig. Der Gehalt an  $\text{P}_2\text{O}_5$  betrug 0,0286 g. — Die Summe dieser quantitativ bestimmten Säuren entspricht also im Mittel 3,69 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. KOH (zweite Versuchsreihe), womit etwa  $\frac{1}{4}$  der sauer reagierenden Substanzen im Honig genau ermittelt worden ist. Ein wesentlicher Teil der bei der Titration verbrauchten KOH wird von der im Honig enthaltenen  $\text{CO}_2$  gebunden. Ein Teil der sauer reagierenden, nicht flüchtigen und durch Ä. nicht extrahierbaren Stoffe wird wahrscheinlich aus sauer oder amphoter reagierenden Verb., wie Phosphaten oder Albuminaten, bestehen. Freie SS. des Waxes oder freie höhere Fettsäuren ließen sich nur in ganz minimalen Mengen nachweisen. (Südd. Apoth.-Ztg. 53. 118—19. 14/2.)

DÜSTERBEHN.

Theodore J. Bradley, *Was ist Verfälschung?* Eine Erklärung des Begriffes erläutert an Beispielen. Zwecks Einzelheiten siehe Original. (Midl. Drugg. and Pharm. Rev. 47. 63—66. Februar. Boston, Mass.)

GRIMME.

## Medizinische Chemie.

M. L. Menten, *Die Beziehung der Kaliumsalze und anderer Substanzen zur lokalen Anästhesie von Nerven*. Verschiedene Nerven von der Katze, vom Hund, Kaninchen, Meerschweinchen und vom Frosch wurden in einer feuchten Kammer der Einw. von Chloroform-, Alkohol- und Ätherdämpfen ausgesetzt, und es wurde der K-Gehalt der Nerven auf mikrochemischem Wege mit Hilfe von Cobaltinatrium-

nitrit ermittelt. Es zeigte sich, daß unter der Einw. der Anästhetica eine K-Anhäufung in den Nerven statthat. Wurden mit Blutplasma isotonische Lsgg. von KCl, KBr, KJ, KF, KCN, K-Phosphat, -Dicarbonat, -Disulfat, -Nitrat, -Chlorat, -Formiat, -Lactat, -Benzoat, -Ferrocyanid in den Nervus ischiadicus oder den Plexus brachialis vom Hunde injiziert, so wurde die Leitfähigkeit der Nerven für 1—3 Stdn. aufgehoben; die Injektion isotonischer Lsgg. von Na-, Li-, Ba- oder Mg-Salzen beeinflusste die Leitfähigkeit der Nerven nicht. Bei sensiblen Nerven (Vagus, Laryngus superior) wurden ähnliche anästhetische Wrkgg. durch Injektion von K-Salzen erzielt. (Amer. Journ. Physiol. 31. 85—93. 1/11. 1912. Cleveland, Ohio. Western Reserve University.) HENLE.

**Adriano Valenti**, *Experimentelle Hyperthermie durch Farbstoffe*. Subcutane Injektion wss. Lsgg. von *Hämatoxylin*, *Brasilin*, *Cartamin* erzeugt an Hunden eine deutliche Hyperthermie, welche auf Grund von Stoffwechselunterss. (Best. des N, S) auf eine erhöhte oxydative Tätigkeit des Organismus zurückgeführt wird. Das Oxydationsvermögen wird zurückgeführt auf eine Änderung der Funktion der mit den Farbstoffen imprägnierten Zellbestandteile. Bei der histologischen Unters. der mit den Farbstoffen behandelten Tiere zeigten sich wesentlich Niere, Leber und Milz gefärbt, Gehirn, Lunge, Herz nie. (Arch. d. Farmac. sperim. 14. 542—66. 15/12. 1912. Pavia. Univ. Inst. f. exper. Pharmakol. u. Med.) GUGGENHEIM.

**Martin Kochmann**, *Beiträge zur Pharmakologie der Mischmarkose*. 1. *Wirkung von Narkoticagemischen auf poikilotherme Wassertiere*. Vf. bestimmte die Grenzkonzentrationen verschiedener *Narkotica*, die nach 36 Stdn. bei *Carassius vulgaris* Seitenlage und bei Kaulquappen Reaktionslosigkeit des Schwanzes hervorriefen. Sie betragen für *Chloralhydrat* 2‰, für *Urethan* 3‰, für *Morphin* 6‰ für Fische, für Kaulquappen 0,06‰, für *Scopolamin* 4‰. Chloralhydrat u. Urethan addieren sich bei ihrer Kombination in ihrer Wrkg. auf Fische und Kaulquappen. Bei der Kombination des Morphiums mit Urethan, Chloralhydrat u. besonders mit Scopolamin ist ein potenziertes Synergismus zu konstatieren. Die Kombination des Scopolamins mit Chloralhydrat und Urethan bedingt eine verhältnismäßig geringe Wirkungsverstärkung, am stärksten ist die Potenzierung bei Verwendung von Morphinum und Scopolamin. Da demnach ein potenziertes Synergismus auch bei Ausschaltung der Zeit zu beobachten ist, kann die Erklärungshypothese BÜRGIS (vgl. Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 8. 523) nicht angenommen werden. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 12. 328—40. 8/1. Greifswald. Pharmakol. Inst. der Univ.) GUGGENHEIM.

**H. Pechstein**, *Zur Frage der experimentellen Diabetes*. I. Mitteilung. *Zuckermobilisierung durch Adrenalin in Leberdurchblutungsversuchen*. STARKENSTEIN (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 10. 78; C. 1912. I. 738) hatte versucht, durch Leberdurchblutung bei Adrenalinzusatz einen erhöhten Glykogenabbau, indiziert durch eine vermehrte Zuckermobilisierung, nachzuweisen, u. damit einen peripheren Angriffspunkt des Adrenalins festzustellen. Dem Vf. gelang dieser Nachweis mit einer abgeänderten Methodik. Das *Adrenalin* zeigte bei allen Verss. eine den Glykogenabbau erhöhende Wrkg. Die Menge des ausgeschiedenen Zuckers hängt in erster Linie vom Glykogenvorrat ab. *Nicotin* beeinflusst die zuckermobilisierende Adrenalinwrkg. nicht. Seine Wrkg. auf den Adrenalindiabetes (vgl. HIRAYAMA, Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 8. 649) erklärt sich durch die Annahme einer Dichtung der Niere gegen Zucker unter dem Einfluß des Nicotins. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 12. 380—88. 8/1. Berlin. II. Med. Klinik.) GUGGENHEIM.

**W. Mestrezat**, *Über eine allgemeine Methode zur Analyse der Sekrete des Organismus und der Cephalorhachidesflüssigkeit im besonderen*. Nach dem vom Vf.

benutzten Verf. wird in einer Probe der Fl. die Phosphorsäure, Fe, Al, Ca u. Mg, in einer zweiten Probe K u. Na bestimmt. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 7. 60—65. 16/1. Montpellier. Med. Fakultät.)  
GUGGENHEIM.

**Max Barsickow**, *Die Grundlagen der Hefetherapie*. Kurzer Überblick über die einschlägige Literatur unter besonderer Berücksichtigung der Frage, inwieweit sich aus den verschiedenen Arten der Herst. von Hefepreparaten und deren Begründungen sichere Schlüsse über die Ursachen ihrer therapeutischen Wrkgn. ziehen lassen. (Pharmaz. Ztg. 58. 117—18. 8/2. Berlin.)  
DÜSTERBEHN.

**Max Barsickow**, *Experimentelle Untersuchungen über die therapeutische Wirkung der Hefe bei der alimentären, multiplen Polyneuritis der Meerschweinchen und Tauben*. (Vgl. vorstehendes Referat.) Die vielfach erprobte therapeutische Verwertung der Hefe und der Hefepreparate gibt Anlaß zum Studium der Frage, ob diese Wirkung an die lebende Hefezelle oder an irgendwelche Bestandteile der Hefe geknüpft ist. Es wurde daher die therapeutische Beeinflussung einer experimentell, durch länger dauernde einseitige Ernährung, an Meerschweinchen und Tauben erzeugten Polyneuritis durch Hefe und gewisse Hefepreparate studiert. Zur Anwendung gelangten: Lebende Hefe als Trockenpräparat, Acetondauerhefe, die keine Zellen, sondern nur die Hefefermente enthält, „*Cerolin*“, ein nur die in A. 1. fettartigen Substanzen der Hefe enthaltendes Handelspräparat, und endlich bei 120° geröstete Hefe, die auch keine wirksamen Fermente mehr enthält. Während die Verss. an Meerschweinchen schwer durchzuführen waren und daher keine ganz klaren Resultate ergaben, kam Vf. in den Verss. mit Tauben zu eindeutigen Ergebnissen. Während die mit „*Cerolin*“ als Beigabe zur Nahrung gefütterten Tiere ebenso schnell, wenn nicht noch schneller, mit den typischen neuritischen Erscheinungen eingingen, blieb die Mehrzahl der Tiere, die mit lebender Hefe, Acetondauerhefe und mit völlig abgetöteter Hefe behandelt wurden, gesund. Die wirksame Substanz ist also weder an die lebende Zelle geknüpft, noch fermentativer Natur. Durch diesen Befund dürfte die therapeutische Verwendung der Hefe vereinfacht und erleichtert werden. (Biochem. Ztschr. 48. 418—24. 11/2. [12/1.] Berlin. Experim.-biol. Abt. d. K. Pathol. Inst. d. Univ.)  
RIESSER.

## Pharmazeutische Chemie.

**C. Mannich** und **L. Schwedes**, *Jecurbilis*. Nach den Unterss. der Vf. ist „*Dir. WAGENITZ' Jecurbilis*“ ein wss.-alkoh. Auszug von emodinhaltigen Drogen. (Apoth.-Ztg. 28. 118. 12/2. Göttingen. Pharm. Lab. d. Univ.)  
DÜSTERBEHN.

**Jung**, *Glycerinersatz*. Der unter der Bezeichnung „*Novoglycerin*“ angebotene Glycerinersatz erwies sich in der Hauptsache als Leim mit 80% W. und vielleicht auch etwas Glycerin. (Apoth.-Ztg. 28. 131. 15/2. Heiligenhaus.)  
DÜSTERBEHN.

**Ehren**, *Über die alten Ipecacuanhapulver*. Vf. fand in ca. 10 Jahre altem Ipecacuanhapulver, welches in mit Paraffin überzogenen Flaschen aufbewahrt worden war, noch 2,904, 2,660, 2,880% Alkaloid, gegenüber 2,882% bei einem Pulver von 1912, alles auf bei 100° getrocknetes Material berechnet. Eine therapeutische Prüfung der alten Pulver sei indessen unerlässlich. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 7. 163—65. 16/2. Briançon.)  
DÜSTERBEHN.

**E. H. Farr** und **R. Wright**, *Wertbestimmung pulverförmiger alkoholischer Extrakte*. 5. Mitteilung. *Aconitextrakt*. Nach einer Literaturzusammenstellung

über den Alkaloidgehalt von Aconitblättern und -wurzeln und den daraus hergestellten Extrakten geben Vff. zunächst folgende Vorschrift zur Alkaloidbest. in der Droge: Die gepulverte, trockene Droge wird mit 70%ig. A. durchfeuchtet und nach 24-stdg. Stehen mit 70%ig. A. durch Perkolation erschöpft. Das Gewicht der erhaltenen Tinktur soll = dem Gewichte der angewandten Droge sein. Zur Ermittlung der Trockensubstanz werden 5 cem Tinktur auf dem Wasserbade abgedampft und der Rückstand zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Alkaloidbest. gestaltet sich folgendermaßen: 20 cem Tinktur werden unter Zusatz von 20 Tropfen verd.  $H_2SO_4$  und 25 cem W. zur Vertreibung des A. erhitzt, die erkaltete, durch Watte filtrierte wss. Fl. mit 10 cem W. in einen Schütteltrichter gespült und zunächst 2-mal mit je 10 cem Chlf. ausgeschüttelt. Alsdann wird mit  $NH_3$  in geringem Überschuß versetzt und mit 15, 10 und 10 cem Chlf. ausgeschüttelt. Die vereinigten Chlf.-Auszüge schüttelt man mit 10 cem  $\frac{1}{10}$ -n.  $H_2SO_4$  + 40 cem W. in 3 Portionen aus, die vereinigten filtrierten Lsgg. darauf in einem 2. Schütteltrichter mit einer Mischung aus 4 cem  $NH_3$  und 25 cem Ä. Dann wird noch mit 15, 10 und 10 cem Ä. ausgeschüttelt. Vereinigte äth. Lsgg. zur Trockne verdampfen, Rückstand in 5 cem  $\frac{1}{20}$ -n.  $H_2SO_4$  und 20 cem W. lösen und mit  $\frac{1}{20}$ -n. KOH titrieren (Indicator COCHENILLE). Nach der Best. der in Ä. l. Alkaloide werden die in diesem unl. Basen durch Chlf. ausgeschüttelt und wie oben titriert. (Pharmaceutical Journ. [4] 36. 216—18. 15/2.) GRIMME.

### Agrikulturchemie.

Herm. Rodewald, *Weiteres über das Gesetz vom Minimum.* (Vgl. Landw. Vers.-Stat. 78. 247; C. 1912. II. 2133.) In der Gleichung von MITSCHERLICH (Landw. Vers.-Stat. 75. 231; C. 1911. II. 1057)  $dy = (A - y)k dx$  für das Gesetz vom Minimum kann der Wirkungsfaktor  $k$  nur dann konstant sein, wenn auch der Höchstbetrag  $A$  eine Konstante ist. Da dies nicht zutrifft, erhebt Vf. Bedenken gegen die Annahme des Faktors  $k$  als allgemein gültigen Maßstab für die *Beurteilung der Düngemittel.* (Landw. Vers.-Stat. 78. 389—99. 30/12. 1912.) KEMPE.

A. Strigel, *Vergleichende Untersuchungen: A. Über Mineralstoffaufnahme verschiedener Pflanzenarten aus ungedüngtem Boden. B. Über den Einfluß der Botanischen Natur, der Herkunft und der Erntezeit auf die Zusammensetzung von Wiesenheu.* A. Anbauversuche mit Leguminosen und Gramineen zeigten, daß die letzteren in geringerem Maße als die Leguminosen befähigt sind, sich die Mineralbestandteile des Bodens (mit Ausnahme der Kieselsäure) anzueignen; in erster

	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	Cl	SiO <sub>2</sub>	N
Chrysanthem. leucanth. . . . .	1,586	0,402	3,530	0,092	0,668	0,434	0,636	1,095	1,305
Taraxacum officinale . . . . .	1,353	0,438	5,252	0,190	1,126	0,562	1,080	0,816	2,843
Centaurea cyanus . . . . .	1,569	0,395	1,952	0,242	0,896	0,459	0,227	0,828	1,415
Heracleum sphondylium. . . . .	2,273	0,536	4,400	0,026	1,073	0,362	0,870	0,323	2,144
Daucus carota . . . . .	1,806	0,363	2,852	0,448	0,662	0,182	0,385	0,417	2,176
Dianthus deltoides. . . . .	1,036	0,295	1,730	0,070	0,485	—	—	—	—
Lychnis flos cuculi . . . . .	1,367	0,701	3,121	0,892	0,491	0,270	—	0,850	—
Campanula patula . . . . .	1,095	0,449	2,841	0,198	0,572	0,411	0,426	1,296	1,525
Caltha palustris . . . . .	1,322	0,506	3,655	0,348	0,894	0,606	0,144	0,509	2,825
Alisma Plantago . . . . .	1,333	0,504	2,191	0,451	0,547	0,985	0,740	0,210	2,616
Rumex acetosa . . . . .	0,796	0,555	1,832	0,349	0,659	0,240	0,405	0,619	—
Malva silvestris . . . . .	3,612	0,778	4,574	0,198	0,991	1,358	0,954	0,866	3,726.

Linie gilt dies vom Kalk. Um eine Entscheidung zu treffen, ob auch bei anderen Pflanzenfamilien ein solcher Zusammenhang zwischen botanischer Natur und chemischer Zus., resp. Mineralstoffaufnahme besteht, reichen die vorliegenden Unterss. noch nicht aus. Die Analysen des Vfs. über die Zus. der Pflanzentrockensubstanz von Leguminosen und Gramineen stimmen im wesentlichen mit den Werten anderer Autoren überein. Über die Mineralbestandteil anderer Pflanzen gibt obige Tabelle in % der Trockensubstanz Auskunft.

B. Das gegenseitige Mengenverhältnis der Mineralstoffe bestimmt nicht die Brauchbarkeit einer Heusorte als Viehfutter. Die schädlichen, Lecksucht oder Knochenweiche, erzeugenden Heuarten zeigen keine so bedeutenden Abweichungen, daß die genannten Krankheitserscheinungen dadurch bedingt sein könnten. Über die Abhängigkeit der chemischen Zus. eines Heues von der Zeit der Ernte lassen sich die Gesetzmäßigkeiten noch nicht einheitlich formulieren. (Landw. Jahrb. 43. 349—71. 31/12. 1912.)

KEMPE.

F. W. Dafert und R. Miklauz, *Zur Kenntnis des Kalksalpeters*. Beim Vermischen von Kalksalpeter mit Superphosphat tritt in einzelnen Fällen ein stechender Geruch auf, der durch  $\text{HNO}_2$  verursacht wird. Diese wird aus den geringen Mengen, der im Kalksalpeter befindlichen Nitrite, durch freie Schwefelsäure des Superphosphats entbunden. Die hierbei eintretenden N-Verluste sind so gering, daß der beobachteten Umsetzung eine praktische Bedeutung nicht zukommt. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wes. Österr. 16. 44—46. Febr. [Jan.] Wien. Landw.-chem. Versuchstation.)

KEMPE.

Alexander, *Kohlensaurer Kalk als Düngemittel*. Entgegen anders lautenden Behauptungen wird betont, daß für die Böden Österreichs und ganz besonders Böhmens als einzig rentables und empfehlenswertes Kalkdüngemittel der Ätzkalk in Frage kommt. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wes. Österr. 16. 61—63. Febr. Verband landwirtschaftlicher Versuchstationen in Österreich.)

KEMPE.

A. Eichinger, *Maisanbauversuche*. II. *Der Wert des Maises bei der Ernährung der Eingeborenen*. Der von den Eingeborenen Ostafrikas gezogene, hartschalige Mais bietet den Konsumenten die größten Vorteile, da er weniger Schalenabfall und einen höheren Proteingehalt besitzt als fremde Maissorten. — Analysen verschiedener Maissorten zeigen, daß der Gehalt an Eiweiß mit der Hornigkeit steigt. (Der Pflanz 9. 20—36. Januar. Amani.)

KEMPE.

Stephan Weiser, *Über die chemische Zusammensetzung des ungarischen Maises*. Analysen von 104 Maisproben ergaben, daß ein Unterschied in der Zus. der harten und weichen Maisarten nur bei den N-haltigen Stoffen auftritt. Der harte Mais enthält um 1,3% mehr Rohprotein als der weiche. Der Wassergehalt des Maises zeigte große Schwankungen. (Landw. Vers.-Stat. 78. 469—79. 30/12. 1912. Budapest. Tierphysiol. Versuchstation.)

KEMPE.

Arthur Zaitschek, *Untersuchungen über die Veränderungen des Nährwertes des Futters beim Einsäuern und über die dabei auftretenden Verluste an Nährstoffen*. IV. Mitteilung. *Versuche mit Futterrüben*. (III. Mitteilung: TANGL, WEISER, Landw. Vers.-Stat. 74. 263; C. 1911. I. 1079.) Die beim Einmieten der Futterrüben in Verlust gehende organische Substanz besteht hauptsächlich aus Kohlenhydraten (Zucker). Den relativ größten Verlust (30,93%) erleidet das verdauliche Eiweiß. Da die Kohlenhydrate die Hauptmasse der Rübe bilden, so hat der Verlust, den die übrigen Nährstoffe erleiden, keine besondere Bedeutung. — Bei den *Ausnutzungs-*

*versuchen* mit Schweinen zeigte sich, daß Futterrübe als alleiniges Erhaltungsfutter für Schweine nicht genügt. (Landw. Vers.-Stat. 78. 401—8. 30/12. 1912. Budapest. Tierphysiol. Versuchsstation.) KEMPE.

**Stephan Weiser**, *Über den Einfluß von frischer und getrockneter Schlempe auf die Zusammensetzung der Milch und des Milchserums*. In Übereinstimmung mit den Verss. von TANGEL u. ZAITSCHEK (Landw. Vers.-Stat. 74. 183; C. 1911. I. 1077) ergaben die *Fütterungsverss. des Vfs. an Milchkühen*, daß die Verfütterung frischer Schlempe, resp. die damit verbundene größere Wasseraufnahme gegenüber der Trockenfütterung weder auf die Zus. der Milch, noch auf die des Milchserums einen nachweisbaren Einfluß ausübt. — Ferner zeigten die Verss., daß man nach der Formel von WIEGNER (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel 20. 70; C. 1910. II. 841) aus der Refraktometerzahl die D. des Chlorcalciumserums der Milch mit genügender Genauigkeit berechnen kann. (Landw. Vers.-Stat. 78. 409—18. 30/12. 1912. Budapest. Tierphysiol. Versuchsstation.) KEMPE.

**Arthur Zaitschek**, *Vergleichende Versuche an Milchkühen mit Rübenschnitteln und Rübenkraut*. Als bestes *Kuhfutter* erwiesen sich die sauren Rübenschnittel, da sie den Milchtrag mehr erhöhten, als nach ihrem Stärkewert zu erwarten war. Am ungünstigsten wirkte das saure Rübenkraut. Die physikalischen u. chemischen Eigenschaften des mit abgewelktem oder saurem Rübenkraut produzierten Milchfettes wichen von den Eigenschaften des mit Rübenschnitteln erzeugten Milchfettes kaum ab. Ebenso zeigten sich keine Unterschiede bei der Käsebereitung aus der mit den verschiedenen Futtermitteln erzeugten Milch. (Landw. Vers.-Stat. 78. 419 bis 468. 30/12. 1912. Budapest. Tierphysiol. Versuchsstation.) KEMPE.

## Mineralogische und geologische Chemie.

**A. L. W. E. van der Veen**, *Die Symmetrie des Diamanten*. Wegen der Apparatur für die pyroelektrische u. piezoelektrische Unters. muß auf das Original verwiesen werden. Starke Druck- u. Temperaturänderungen konnten den Diamant nicht elektrisch erregen. Er muß infolgedessen den zentrischen Substanzen zugerechnet werden und gehört zur hexakisoktaedrischen Klasse. Die eingehende kristallographische Unters. zeigte, daß alle Unregelmäßigkeiten der Diamantkristalle, z. B. ihre gewölbte Oberfläche und eingekerbten Kanten, mit einem nach dem Oktaeder lagenartigen Wachstum zu erklären sind, daß also die Kerbkanter nicht länger als Zwillinge betrachtet zu werden brauchen. Wenn nach alledem der lagenförmige Bau alle morphologischen Eigenschaften erklärt u. die elektrische Unters. jede Polarität der dreizähligen Achsen verneint, muß der Diamant der holoedrischen Klasse des regulären Systems zugerechnet werden. (Ztschr. f. Kristallogr. 51. 545—90. 4/2. Haag.) ETZOLD.

**O. B. Böggild**, *Beobachtungen über die Mineralien der Kryolithgruppe*. Vom *Kryolith* werden in Ergänzung des früher Mitgeteilten (Ztschr. f. Kristallogr. 50. 349; C. 1912. II. 863) Beobachtungen an den bis fast 1 cm Größe erreichenden, mit Chiolith und dem unten als „3. reguläres“ beschriebenen Mineral vergesellschafteten Kristallen, welche in Dampfesseln entstehen, bekannt gegeben. Aus dem Ural hatte Vf. Stufen, bei denen ein sehr großes, polysynthetisches Kryolith mit einem Kryolithionitindividuum in höchst komplizierter Weise durcheinander gewachsen war, auch Vergesellschaftungen mit Chiolith (als Regel), Thomsenolith, Quarz lagen vor, dabei war der Kryolith weiß oder rötlich gefärbt und hatte nur

in gangartig die Stufen durchsetzenden Massen die dunkle Farbe desjenigen von Ivigtut. — *Chiolith* wurde in bis 16 cm großen Individuen ohne Krystallbegrenzung in Ivigtut gefunden. Er ist völlig frei von Einschlüssen, die in dem anstoßenden Kryolith sehr häufig sind, nach der Basis vollkommen spaltbar, auf den Spaltflächen schön perlmutterglänzend und in rißfreien, dicken Stücken klar durchsichtig. D. 3,005. In Dampfesseln wurden bis 0,3 mm große Chiolithkrystalle neben solchen von Kryolith gefunden. — Der uralische *Kryolithionit* bildet sehr große Individuen und sieht graulichweiß aus, da er viele kleine langgestreckte Gaseinschlüsse enthält. D. 2,774. Im Kryolith bildet er kleine rhombendodekaedrische Krystalle. — *Thomsenolith* (D. 2,982) und *Pachnolith* (D. 2,976) wurden entweder mit der Basis oder einer Prismenfläche des ersteren verwachsen gefunden. — Am *Ralstonit* wurden die optischen Anomalien studiert und D. 2,614 bestimmt. — Als neu erkannt wurden drei reguläre Mineralien, die aber nicht hinreichend genau untersucht werden konnten, um mit besonderen Namen belegt zu werden. Das erste mit D. 2,676, Lichtbrechung 1,3852 bildet kleine, oktaedrisch spaltbare Würfel auf dem Thomsenolith, ist farblos u. zonar aufgebaut, wobei sich die Zonen durch die Stärke und das Vorzeichen der Doppelbrechung unterscheiden. Es ist in hohem Grade optisch anomal u. gibt Rkk. auf Al u. Na. Das 2. reguläre Mineral findet sich in Hohlräumen des gelbgrünen Gesteins (Ivigtit?), welches in den äußeren Teilen des Kryolithmassivs auftritt. Es bildet kleine Würfeloktaeder ohne Spaltbarkeit, hat D. 2,377, Lichtbrechung 1,442 und gibt Rkk. auf Al, Ca u. Na. Das 3. reguläre Mineral wurde bisher nur in Dampfesseln neben Kryolith und Chiolith gefunden, hat Lichtbrechung 1,3632 und bildet Rhombendodekaeder. — Der uralische *Gearsuktit* bildet eine dünne Grenzschicht zwischen dem Quarz und den Kryolithmineralien. — Die Zusammenstellung der optischen Eigenschaften der untersuchten Mineralien zeigt, daß Ca und H<sub>2</sub>O die Lichtbrechung erhöhen, Na (u. Li) dieselbe erniedrigt, während Al augenscheinlich keine besondere Wirkung ausübt. (Ztschr. f. Krystallogr. 51. 591—613. 4/2. Kopenhagen.) ETZOLD.

O. B. Böggild, *Die stalaktitischen Mineralien von Ivigtut*. *Pachnolith* setzt die bisher als Thomsenolith bezeichneten tropfsteinähnlichen Bildungen zusammen und ist auf Kryolith, Quarz oder Eisenspat aufgewachsen. — Achatähnlicher *Flußspat* und *Thomsenolith* kleiden als zusammenhängende Schicht die Wände von Spalten im Kryolith aus, werden von letzterem durch eine Schicht von kristallinischem Thomsenolith getrennt und sind bald regellos in wechselndem Mengenverhältnis, bald konzentrisch, bald auch radiär miteinander verwachsen, wie Vf. eingehend beschreibt. Der Flußspat ist oft doppelbrechend, einfachbrechender hat nach CHRISTENSEN folgende Zus.:

Ca	Al	Mg	Na	F	H <sub>2</sub> O	Summe
47,72	0,79	0,18	1,42	47,81	1,49	99,41

(Ztschr. f. Krystallogr. 51. 614—23. 4/2. Kopenhagen.)

ETZOLD.

V. Dürrfeld, *Über die Krystallform des Lautits*. Die untersuchte Stufe stammt wahrscheinlich von „Gabe Gottes“ im Rauental bei Markkirch. Rhombisch, isomorph mit Markasit, 0,69124 : 1 : 1,0452, tafelig nach der Basis und nach der Brachyachse gestreckt. Gute basische Spaltbarkeit. Durchkreuzungszwillinge und -drillinge nach dem Prisma. D.<sup>19</sup> 4,53. Härte 3—3,5. Lichtstahlgrau mit einem Stich ins Rötliche. Metallglanz. (Mitt. d. Geolog. Landesanstalt von Elsaß-Lothringen 7. 121—26; Ztschr. f. Krystallogr. 51. 635. 4/2. Ref. DÜRRFELD.) ETZOLD.

W. Tschirwinsky, *Zur Frage über die Identität des Podolits und Dahllits*. Vf. beschrieb Zentralblatt f. Min. u. Geog. 1907. 279; C. 1907. I. 1753) den Podolit als

neues Mineral, dagegen suchte SCHALLER (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 30. 311; C. 1911. I. 95) nachzuweisen, daß dieser Podolit mit Dahllit identisch sei. Die unten stehende neue Analyse stimmt sehr gut mit den früheren Analysen des Podolits überein u. führt auf die Formel  $12\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{CaCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  oder  $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot \frac{3}{4}\text{H}_2\text{O}$ . Bei der Best. des Wassergehaltes wurde die Methode von BRUSH-PENFIELD angewendet. Es waren 0,37 hygroskopisches u. 1,16% Krystallisationswasser vorhanden. Was den Dahllit anlangt, so führen die beiden vorhandenen Analysen auf die Formel  $2\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , worin  $n = \frac{1}{2} - 1$  ist, demnach dürfte von ihm der Podolit  $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  chemisch hinreichend abweichen, um als selbständiges Mineral betrachtet werden zu müssen, wenn auch die physikalischen u. optischen Eigenschaften beider sehr ähnlich sind. Auch den Frankolit und Stafelit möchte Vf. nicht mit LACROIX zurzeit schon für identisch erklären.

H <sub>2</sub> O	CaO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CO <sub>2</sub>	F	SiO <sub>2</sub>	Org. Subst.	(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , K <sub>2</sub> O, Na <sub>2</sub> O etc.)
1,53	50,72	37,08	4,32	0,29	4,18	0,52	1,36

(Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1913. 97—102. 15/2. Kiew.)

ETZOLD.

**A. Duffour, Ein interessanter Fall von Dimorphismus.** Vf. erhielt zwei Proben von *Benzoylvanillinalkohol*, die eine war nach der von VAVON (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 359; C. 1912. I. 1005) angegebenen Methode, die andere durch Einw. von 1 Mol. Benzoylchlorid auf 1 Mol. Natriumvanillinalkoholat dargestellt. Beide waren durch Krystallisation aus Äthylalkoholacetat gereinigt. Wider Erwarten war die erste triklin ( $0,8967 : 1 : 0,5283$ ,  $\alpha = 90^\circ 20'$ ,  $\beta = 72^\circ 22'$ ,  $\gamma = 72^\circ 44' 5''$ ), die zweite monoklin ( $0,7814 : 1 : 1,346$ ,  $\beta = 111^\circ 9'$ ). Beide wurden bei weiteren Verss. immer wieder erhalten, blieben über ein Jahr unverändert und ließen sich in der Kälte nicht ineinander überführen. Die eigentliche stabile Form ist die triklone mit F. 99°. Erwärmt man einen monoklinen Krystall, so beginnt er bei 90° zu schm., in der Fl. erscheinen einige Keime, welche in wenigen Augenblicken die gesamte geschm. und noch ungeschm. M. in einen bröckeligen Haufen trikliner Kryställchen umwandeln, der nun erst bei 99° schmilzt. Die monokline Form ist stark, die triklone sehr stark doppeltbrechend; kommen beide in Kontakt, so wandelt sich die erste Form bei 90° merkbar in die zweite um, bei 40° schreitet diese Umwandlung in einer Stunde nur um 0,1 mm vor und bei 30° ist sie überhaupt nicht mehr merkbar. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 473—74. [10/2.\*]) ETZOLD.

**G. H. Leopold, Beitrag zur Bodenverwitterung.** Vf. gibt dieselben Analysen von zwei Proben grauem und einer Probe rotem Geschiebelehm, welche er bereits in der VAN BEMMELEN-Festschrift 60—73 (C. 1911. I. 1153) und auf Grund eines Vortrags in den Verhandlungen der 2. Internationalen Agrogeologenkonferenz Stockholm 1910. 55 veröffentlicht hat. Die chemische Unters. der Geschiebelehme erfolgte so, daß das Verwitterungssilicat zunächst durch Behandlung mit HCl und nachher mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in zwei Komplexe zerlegt und das jedesmal abgeschiedene Kieselsäuregel in verd. HKO aufgenommen wurde. Der mit HCl erhaltene Komplex wurde nach VAN BEMMELENS Vorgang A genannt, der andere B. Beide wurden analysiert und die Zus. so ausgedrückt, daß Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 1 gesetzt wurde. (Chemisch Weekblad 10. 70—86. 25/1.)

ETZOLD.

**F. W. Voit, Über einen neuen Typus einer Lagerstätte von gediegen Kupfer auf Nowaja Semlja.** Es handelt sich um geschwefeltes Erz im Diabas, geschwefeltes Erz in diesen durchsetzenden Gängen u. um gediegen Kupfer im Diabasporphyrat oder Augitporphyrat, den Vf. als Propylit bezeichnet. Außer Kupfer findet sich nur etwas diesem legiertes Silber. Das V. ist der einfachste und reinste Typus



einer Lagerstätte von gediegen Kupfer, einer epigenetischen Lagerstätte, bei der Metasomatose u. Hohlraumausfüllung aufsteigender Metallösungen u. Dämpfe die befruchtende Rolle gespielt haben. Über den technischen Wert liegen ausreichende Unters. noch nicht vor. (Ztschr. f. prakt. Geol. 21. 42—49. Januar.) ETZOLD.

**R. Tronquoy**, *Beitrag zum Studium der Zinnerzlagerstätten*. Von einer eingehenden Beschreibung der Zinnerzlagerstätten von Villeder, Altenberg, Graupen, Zinnwald, Geyer u. Cornwall gelangt Vf. zu der Hypothese, daß am erstgenannten Orte vom  $\text{SnCl}_4$  oder  $\text{SnF}_4$  aus unter der Einw. von  $\text{H}_2\text{O}$  direkt oder durch das Dazwischentreten von  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HCl}$  und  $\text{Na}_2\text{S}$  auf dem Umweg über  $\text{SnS}_2$  und das Natriumsulfostannat  $\text{SnS}_3\text{Na}$  unter dem Einfluß von  $\text{CO}_2$  die Präzipitation des Kassiterits  $\text{SnO}$ , stattgefunden haben könnte. Bezüglich aller Einzelheiten in der Entw. dieser Hypothese und der chemischen Unters. der Gesteine, sowie der Einschlüsse im Quarz von Villeder muß auf das Original verwiesen werden. (Bull. Soc. franç. Minéral. 35. 238—468. Nov. 1912.) ETZOLD.

**Hermann Fischer**, *Ein mariner (?) Oolith in Zentralafrika*. Es handelt sich um zwei Stücke, von denen das eine durch seine vorzüglich ausgebildeten Ooide mit konzentrischer u. radialer Struktur, die in der typischen Speichenstruktur noch erhalten ist, besonders charakteristisch ist. Eine Analyse ist beigegeben. Der marine Ursprung wird durch das Auftreten von *Cölestin* wahrscheinlich gemacht, der sich auch in dem unterfränkischen Schaumkalk findet. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1913. 112—14. 15/2. München.) ETZOLD.

**W. Salomon**, *Asphaltgänge im Quarzporphyr von Dossenheim bei Heidelberg*. Auf Spalten im Porphyr, deren Wände mit feinen Bergkrystallen besetzt sind, tritt schwarzer, muschelrig brechender Asphalt auf, in dem EBLER 78—80 C, 8 H, 2,5 N und 2—3 S nachwies. (Ber. über d. 41. Vers. d. oberrh. geol. Ver. zu Heidelberg 1909. 112—15; Ztschr. f. Krystallogr. 51. 634—35. 4/2. Ref. DÜRRFELD.) ETZOLD.

## Analytische Chemie.

**E. Wychgram**, *Über Mikrospektrographie*. Angaben über mikrographische Aufnahmen mit Hilfe des ABBESchen Mikrospektrolokulares. (Ztschr. f. wiss. Mikroskop. 29. 339—46. 9/1. 1913. [29/12. 1912.] Kiel.) KEMPE.

**P. Lebeau und A. Damiens**, *Über die Bestimmung der Acetylen- und Äthylenkohlenwasserstoffe in den Gemischen gasförmiger Kohlenwasserstoffe*. (Forts. von S. 841 u. 1061.) An Stelle von ammoniakalischem Kupferchlorür und Brom verwenden Vf. zur Absorption der Acetylen-, bezw. Äthylen-KW-stoffe eine alkal. Kaliumjodomercuratlg., bezw. Vanadin- oder Uranschweifelsäure. Zur Absorption der Acetylen-KW-stoffe eignet sich am besten eine Lsg. von 25 g  $\text{HgJ}_2$  und 30 g  $\text{KJ}$  in 100 ccm W., zur Absorption der Äthylen-KW-stoffe eine 1%ig. Lsg. von Vanadinsäure in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , oder eine solche von 6 g Uranylsulfat in 100 g derselben S. 1 ccm des Kaliumjodomercuratreagens, dem bei seiner Anwendung ein Körnchen  $\text{KOH}$  zugesetzt wird, absorbiert etwa das 20-fache Volumen an Acetylen; Äthylen löst sich in diesem Reagens in gleichem Maße wie in reinem W. 1 ccm der Vanadin- oder Uranschweifelsäure absorbiert in wenigen Minuten mehr als das 150-fache an Äthylen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 557—59. [17/2.\*].) DÜSTERBEHN.

**Walther Frierer**, *Eine Modifikation der Untersuchungsmethode von Gärungsgasen*. Der App. und das Verf. von BURRI und DÜGGELI (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 49. 145; C. 1909. I. 1028) schließt verschiedene Fehlerquellen in sich, die Vf. durch neue Vorschläge vermeidet. Das nach Art von BURRI und DÜGGELI bereitete Gärungsrohr wird mit Hg, als Sperrflüssigkeit, beschickt und ermöglicht, das absorbierte CO<sub>2</sub> durch Auskochen auszutreiben. Die Wiederabsorption wird vermieden. Man kann sowohl Agar, als auch fl. Nährböden benutzen. Wegen der Einzelheiten des Verf. sei auf die Originalarbeit verwiesen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 36. 438—43. 15/2. Tübingen. Hyg. Inst. d. Univ.)  
PROSKAUER.

**B. Galli-Valerio und M. Bornand**, *Schnelle Kontrolle von Trinkwasser durch Anlegung von Kulturen auf Neutralrotagar*. Neutralrotagar nach der Zubereitung von OLDEKOP (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 35. 120) ist ein sehr empfindliches Reagens für solche Bakterien (aus Harn und Faeces, Bact. coli), welche als Anzeichen einer bedenklichen Verunreinigung von Trinkwasser angesehen werden. Das Auftreten der Fluorescenz zugleich mit der B. der kanariengelben Färbung und oft auch von Gas ist gleichbedeutend mit der Ggw. von NH<sub>3</sub>-bildenden Bakterienfermenten (aus dem Harn), und überhaupt mit der Ggw. von Colikeimen. Treten diese Rkk. ein, so muß das W. auf NH<sub>3</sub> nach dem Verf. von TRILLAT und TURCHET (Ann. Inst. Pasteur 1905. 259; C. 1905. I. 832) und auf Nitrite nach GRIESS mittels Sulfanilsäure und  $\alpha$ -Naphthylamin untersucht werden.

Der empfohlene Neutralagar wird aus 5 g LIEBIGSchem Fleischextrakt, 2,5 g NaCl, 10 g Wittepepton in 500 ccm destilliertem W. bereitet; die Lsg. wird schwach alkal. gemacht, mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 1 Stde. gekocht und filtriert. Dem Filtrate fügt man 0,3% Agar hinzu, kocht 1 Stde. und versetzt das h. Filtrat mit 1% einer konz. wss. Lsg. von Neutralrot und 0,15% Glucose. Das Ganze wird nochmals 1½ bis 2 Stdn. im KOCHSchen Dampftopfe sterilisiert. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 36. 567—73. 15/2. 1913. [30/10. 1912.] Lausanne. Inst. f. Hyg. u. Parasitologie.)  
PROSKAUER.

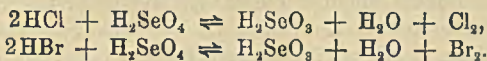
**M. Emm. Pozzi-Escot**, *Pflanzlicher Indicator für die Volumetrie*. Die Blüten des schwarzen Stiefmütterchens enthalten einen in W. und A. ll. blauen Farbstoff, der durch Mineralsäuren rot gefärbt wird, in Ggw. schwacher SS. (Essigsäure, Ameisensäure) violettblau bleibt, um in Ggw. selbst sehr schwacher Alkalien in Grün überzugehen. Sehr empfindlich ist der Farbstoff insbesondere gegenüber Ammoniak. (Ann. Chim. analyt. appl. 18. 58—59. 15/2.)  
DÜSTERBEHN.

**Andreas v. Szüts**, *Mikrotechnische Mitteilungen*. Eine neue Plasmafärbungsmethode wurde bei Platinchlorid-Formol-Sublimatfixierung durch Kombination der Eisenhämatoxylinfärbung mit Aluminiumalizarin erreicht. — Eine neue Versilberungsmethode des Vfs. besteht darin, daß bei Imprägnierung mit Silbernitrat das Ag durch Formolglycerin reduziert wird, in dem das Präparat zugleich konserviert werden kann. — In Bemerkungen zur APÄTHYSchen Nachvergoldungsmethode und zur CAJALSchen Silberimprägnationsmethode berichtet Vf. über seine Erfahrungen mit diesen beiden Methoden. (Ztschr. f. wiss. Mikroskop. 29. 289—301. 9/1. 1913. [30/8. 1912.] Budapest. Ungarisches National-Museum.)  
KEMPE.

**A. Gutbier**, *Analytische Chemie der Metalloide*. Bericht über Fortschritte im Jahre 1912. (Chem.-Ztg. 37. 205—6. 15/2. 223—25. 20/2. 239—40. 25/2. 278—80. 6/3. 290—91. 8/3.)  
BLOCH.

F. A. Gooch und P. L. Blumenthal, *Das Jodsäureverfahren zur Bestimmung von Brom in Halogensalzen.* (Ztschr. f. anorg. Ch. **80.** 36—42. 14/2. — C. 1913. I. 61.) FÖRSTER.

F. A. Gooch und P. L. Blumenthal, *Anwendung von Selensäure zur Bestimmung von Brom neben Chlor in Halogensalzen.* Selensäure ( $\text{H}_2\text{SeO}_4$ ) reagiert mit Chloriden und Bromiden im Sinne folgender Gleichungen:



Während die Rk. mit HCl nur in äußerst konz. Lsg. vor sich geht, verläuft die Rk. mit HBr in Ggw. von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sehr glatt und ist proportional der Konzentration der S., des Bromids und der Temp. Vf. haben die in Betracht kommenden Verhältnisse eingehend studiert und geben auf Grund ihrer Verss. nachstehende Methode zur Best. von Br neben Cl durch  $\text{H}_2\text{SeO}_4$ : Ca. 0,1 g des zu untersuchenden Salzes werden im Zersetzungsgefäß des durch Abbildung erläuterten App. (siehe Original!) in 30 ccm W. gel., mit 5 ccm 40%ig.  $\text{H}_2\text{SeO}_4$  oder einer Mischung von 1,8 g Natriumselenat und 3 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 : 1) zers. Das Zersetzungsgefäß ist einerseits mit einem  $\text{CO}_2$ -App., andererseits mit einer Sicherheitsflasche verbunden, die mit einer Mischung von 2,5 ccm Selensäure und 10—15 ccm W. oder 0,2—0,3 g Natriumselenat + 2 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 : 1) + 10—15 ccm W. beschickt ist. Die Sicherheitsflasche, die durch ein Ölbad auf 115—120° erhitzt wird, steht ihrerseits mit dem Absorptionsgefäß in Verb., welches eine Lsg. von 3—4 g KJ in 200—250 ccm schwach angesäuertem W. enthält und in einem Gefäß mit k. W. montiert ist. Die Best. geht so vor sich, daß man die Zersetzungsflüssigkeit allmählich zufließen läßt, indem ein schwacher Strom von  $\text{CO}_2$  durch den ganzen App. geschickt wird. Ist alles zugelassen, destilliert man bis auf 10—15 ccm über. Dann läßt man im  $\text{CO}_2$ -Strome abkühlen, nimmt den App. auseinander und titriert das ausgeschiedene Jod mit  $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfatlsg. (Indicator Stärke). Die Brauchbarkeit der Methode ist durch reichhaltiges Tabellenmaterial belegt. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **35.** 54—62. Januar 1913; Ztschr. f. anorg. Ch. **80.** 161—70. 4/3. 1913. [19/11. 1912.] Kent. Chem. Lab. of YALE Univ.) GRIMME.

Philip Lee Blumenthal, *Die Herstellung von Selensäure und Natriumselenat als Reagens zur Bestimmung von Brom in Halogensalzen.* (Vgl. das vorstehende Ref.) *Selensäure.* 10 g  $\text{SeO}_2$  werden in 75—100 ccm W. gel. und nach Zugabe von 6 g  $\text{KBrO}_3$  und 4 ccm konz.  $\text{HNO}_3$  bis zur Farblosigkeit erhitzt. Der Überschuß von  $\text{HNO}_3$  wird durch Erhitzen der Fl. mit wenig  $\text{KBrO}_3$  (bis auf Zusatz des Salzes keine Br-Abscheidung mehr stattfindet) fortgeschafft, die farblose Lsg. schwach ammoniakalisch gemacht und sd. mit  $\text{BaNO}_3$  gefällt. Das gut mit w. W. ausgewaschene Ba-Selenat wird im Tiegel bei dunkler Rotglut geglüht. Ausbeute ca. 25,0 g. Versetzen in einem Porzellantiegel mit 5 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (D. 1,8) und 20 ccm W.,  $2\frac{1}{2}$  Stdn. im Wasserbade erhitzen, verdünnen und abfiltrieren. Der Gehalt der Lsg. an Selensäure wird nach PIERCE bestimmt. — *Natriumselenat.* 105 g gepulvertes Selen werden mit 500 g Natriumperoxyd fein gemischt und in kleinen Portionen in einem Nickeltiegel bis zur klaren Schmelze geglüht. Nach dem Erkalten in W. lösen, die vereinigten alkal. Lsgg., die durch etwas gel. Ni grün gefärbt erscheinen, werden durch Asbest filtriert, zur Entfernung des NaOH auf freier Flamme zum Sirup eingedampft und mit 97—99%ig. A. in der Wärme erschöpft. A. verjagen, Rückstand in wss. Lsg. mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  neutralisieren und das Selenat von Sulfat durch fraktionierte Krystallisation trennen. Sulfat krystallisiert

zuerst. Ausbeute ca. 58% der Theorie. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 35. 93—96. Januar. Kent. Chem. Lab. of YALE Univ.) GRIMME.

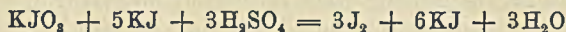
**Koehler, Marquayrol und Jovinet, Anwendung der Devardaschen Methode zur Bestimmung des Stickstoffs in den Nitrocellulosen.** Die folgende Kombination der Methoden von DEVARDA und BUSCH liefert bei der Best. des N in Nitrocellulosen sehr genaue Resultate. Man bringt 0,7 g Nitrocellulose in einen 700 ccm-Kolben mit flachem Boden, feuchtet die M. mit etwas A. an, gibt 30 ccm 12%ig.  $H_2O_2$ , 60 ccm W. und 50 ccm Kalilauge, D. 1,3, hinzu, bedeckt den Kolben mit einem kleinen Trichter u. erhitzt ihn unter häufigem Schütteln auf 50—60°, wobei sich die Nitrocellulose ohne Gelbfärbung löst. Hierauf erhitzt man über freier Flamme bis zum Aufhören der O-Entw., läßt erkalten, gibt 5 ccm 95%ig. A., 2,5 g fein pulverisierte DEVARDASche Legierung (45 Tle. Al, 50 Tle. Cu, 5 Tle. Zn) hinzu, verbindet den Kolben sofort mit einer WAGNERSchen Destillationsröhre und läßt die ausgezogene Spitze derselben in die Vorlage, welche 25 ccm  $\frac{1}{6}$ -n.  $H_2SO_4$  und 50 ccm W. enthält, eintauchen. Nach Beendigung der H-Entw. erhitzt man ca. 10 Minuten zum schwachen Sieden, ohne daß Fl. übergeht, destilliert dann etwa die Hälfte der Fl. in 30—35 Minuten über und titriert im Destillat die überschüssige  $H_2SO_4$  mit  $\frac{1}{6}$ -n.  $NH_3$  in Ggw. von Methylrot. Die Anstellung eines blinden Vers. ist empfehlenswert. (Ann. Chim. analyt. appl. 18. 45—47. 15/2.)

DÜSTERBEHN.

**W. Schmitz, Über Stickstoffbestimmung im Kautschuk.** Für die Bestimmung des Stickstoffs im Kautschuk empfiehlt Vf. die folgende Modifikation der Kjeldahlmethode. 2—3 g Kautschuk werden in einem 300 ccm-Kjeldahlkolben mit 45 bis 50 ccm konz.  $H_2SO_4$  so übergossen, daß alle Kautschukteile benetzt sind. Man verschließt den Kolbenhals mit einem Trichterchen und erhitzt auf dem Drahtnetze mit kleiner Flamme, bis keine festen Teile mehr wahrzunehmen sind. Bei nicht zu starker Flamme tritt kein schädliches Schäumen ein. Falls es eintreten sollte, kann ihm durch Beigabe eines erbsengroßen Stückchens Paraffin vorgebeugt werden. Nach dem Erkalten fügt man zu der schwarzen gleichmäßigen Lsg. 0,25 g CuO u. 10 g  $K_2SO_4$  und erhitzt noch ca. 1 Stde. lang, bis die Lsg. vollkommen klar und durch das aufgelöste Cu grünlich geworden ist. Die Gesamtdauer des Erhitzens soll 4—6 Stdn. nicht übersteigen.

Für die Dest. des Aufgeschlossenen benutzt man die von CLAASSEN (Chem.-Ztg. 35. 1130; C. 1911. II. 1552) empfohlene Vorrichtung u. treibt das Ammoniak durch Einblasen von Dampf über. In einem 500 ccm-Rundkolben, der 20 ccm 0,4 n.  $H_2SO_4$  enthält, wird so viel Destillat aufgefangen, daß das Gesamtvolumen 250 ccm beträgt.

Für die Säuretitration empfiehlt Vf. das nach der Gleichung:



verlaufende jodometrische Verf., dessen Fehlerquellen dadurch vermieden werden können, daß man für die Titration u. das Einstellen der Lsgg. das gleiche Flüssigkeitsvolumen und die gleiche Zeitdauer (4—6 Minuten) anwendet. Zu diesem Zwecke versetzt man das (250 ccm betragende) Destillat mit 20 ccm 5%ig. KJ-Lsg., 2 ccm 2%ig., mit NaCl gesättigter Stärkelsg. u. dann mit 4 ccm 4%ig.  $KJO_3$ -Lsg. Die eingestellte Thiosulfatlsg. läßt man zuerst unter gutem Schütteln ziemlich schnell einfließen, bis die Lsg. rein dunkelblau geworden ist, dann tropfenweise bis zur Entfärbung. Der Vorteil der jodometrischen Methode vor den anderen Titrationsmethoden beruht auf der Schärfe des Umschlags. Für das Einstellen der Thiosulfatlsg. benutzt man Ammoniumsulfat und verfährt am besten in der Weise, daß man die für die Einstellung bestimmte Ammoniumsulfatmenge in einen Kjel

dahlkolben bringt, bis zur Trockne verdampft und genau die gleiche Zeit mit genau der gleichen Menge  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CuO}$  und  $\text{K}_2\text{SO}_4$  erhitzt, die auch für den Aufschluß des Kautschuks gebraucht wurde. (Gummi-Zeitung 26. 1877—79. Lab. von Prof. TSCHIRCH.)

ALEXANDER.

M. Emm. Pozzi-Escot, *Methode zur raschen Bestimmung des Mangans in Gegenwart von Eisen*. Die das Mn u. Fe enthaltende Lsg. fällt man in der Siedehitze durch überschüssige Natronlauge und ca. 1 g Persulfat, wäscht zuerst durch Dekantieren aus, sammelt den Nd. dann auf einem kleinen Faltenfilter und beendet das Auswaschen bis zur neutralen Rk. Das Filter samt Inhalt bringt man in einen langhalsigen Kolben von 200—250 ccm Rauminhalt, der durch einen eingeschlifenen Stopfen verschließbar ist, welcher ein System von 5 Absorptionskugeln und eine bis auf den Boden des Kolbens reichende Capillare trägt. Figur im Original. Man läßt jetzt 20 ccm konz. reine HCl zufließen und verschließt den Kolben mit dem erwähnten Stopfen; die Kugeln sind mit einer Lsg. von 3 g jodatreiem KJ u. 5 g Na-Acetat, in der 4—5 g ZnO suspendiert sind, beschickt. Man erhitzt den Kolbeninhalt zum Sieden und leitet gleichzeitig einen langsamen Strom von  $\text{CO}_2$  hindurch. Das vorhandene Mn ist bei der obigen Fällung in  $\text{MnO}_2$  übergegangen, welches mit der HCl Chlor entwickelt. Letzteres macht aus der KJ-Lsg. die entsprechende Menge Jod frei, welche in üblicher Weise titriert wird; 1 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfatlsg. = 0,000275 g Mn. In der Regel genügt 2—3 Minuten langes Kochen, um alles Chlor zur Absorption zu bringen. Das in den Kugeln enthaltene Na-Acetat und ZnO bindet etwa mit übergangene HCl. (Ann. Chim. analyt. appl. 18. 56—58. 15/2.)

DÜSTERBEHN.

D. Schenk, *Über einige empfindliche Kupferreaktionen. Nachweis des Kupfers mittels Traubenzucker*. Vf. empfiehlt die umgekehrte FEHLINGSche Rk. zum Nachweis des Cu. Etwa 10 ccm der zu prüfenden Lsg. versetzt man mit einem Tropfen Seignettesalzlsg., fügt 4—5 Körnchen Traubenzucker hinzu und stellt nach dem Umschütteln 2—3 Minuten lang in ein sd. Wasserbad. Sauern Lsgg. setzt man tropfenweise so viel Seignettesalzlsg. zu, daß sie eben schwach alkalisch reagieren. Die Rk. ist in einer Lsg., die pro 1  $\frac{1}{20000}$  Mol.  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  enthält, noch deutlich wahrnehmbar. (Apoth.-Ztg. 28. 137. 19/2. Kreuznach.)

DÜSTERBEHN.

J. Lifschütz, *Quantitative Bestimmungen der Oxydationsprodukte des Cholesterins*. (Vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 50. 437; 53. 140; 58. 175; 63. 222; C. 1907. I. 627; II. 1638; 1909. I. 205; 1910. I. 113.) Das vom Vf. als erstes Oxydationsprod. des Cholesterins angesehene *Oxycholesterin* ist zwar ein chemisch noch nicht identifizierter Körper, läßt sich aber durch eine typische Farbrk. scharf charakterisieren. Die Substanz gibt mit Eg. und konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eine Grünfärbung, die besonders rein erhalten wird, wenn man 1—2 Tropfen 5%iger  $\text{FeCl}_3$ -Lsg. hinzugibt, und diese Lsg. zeigt in geeigneter Verdünnung einen gut begrenzten Absorptionstreifen im Rot. Die spektrale Empfindlichkeit dieser Rk. beträgt bei einer Lichtstärke von ca. 100 HK u. etwa 18 mm Schichtdicke 1:33000. Die Ester des Oxycholesterins geben diese Rk. nicht. Das sehr empfindliche und zuverlässige Absorptionsspektrum hat Vf. zur quantitativen Best. des Oxycholesterins und seiner Ester neben Cholesterin u. Cholesterinestern mit Erfolg benutzt. Das Verf. läßt sich verschieden gestalten. Man kann das Spektrum der zu prüfenden Substanz mit dem einer bekannten Menge reinen Oxycholesterins vergleichen u. durch Verdünnen der stärkeren Lsg. mit Eg. die Absorptionstreifen auf gleiche Dunkelheit bringen. Aus dem Grad der hierzu nötigen Verdünnung läßt sich dann der Oxycholesteringehalt berechnen. In der Tat ist die Intensität des Absorptionstreifens dem Oxycholesteringehalt

proportional. Einige Bestst. des Oxycholesterins u. seiner Fettsäureester im Blut, im Wollfett, im Eieröl, Gehirn und Handelslecithin zeigen die Anwendbarkeit der Methode. — Man kann die Bestst. auch durch Schichtmessung ausführen, wobei man sich eines ZEISSschen Vergleichsspektroskops bedienen mag. Man stellt die Dicke der Schichten in der zu untersuchenden und der Testlsg. so ein, daß die Absorptionsstreifen gleiche Intensität haben, und kann dann aus der Schichtdicke auf Grund einer einfachen Beziehung den gesuchten Gehalt an Oxycholesterin berechnen. Endlich wird noch das Verf. mittels Minimalabsorption beschrieben. Kennt man die unterste Grenze der Sichtbarkeit des Absorptionsstreifens für eine gegebene Beleuchtung und Schichtdicke, so kann man aus der bis zum gerade eintretenden Verschwinden des Streifens nötigen Verdünnung den Gehalt einer Lsg. an Oxycholesterin berechnen.

Zur Herst. des als Testsubstanz dienenden *Oxycholesterins* benutzt Vf. die Einwrkg. von Benzol-superoxyd auf Cholesterin in Eg.-Lsg. Das teigige Oxydationsprod. wird mit alkoh. KOH gekocht und schließlich aus wss.-alkoh. Lsg. mit Ä. ausgeschüttelt. Der Ätherrückstand kann durch Behandeln mit Methylalkohol von wenig unverändertem Cholesterin und einem unl. Nebenprod. befreit werden. Die methyllkoh. Lsg. hinterläßt beim Verdunsten das reine Oxycholesterin. — Als Nebenprodd. der Oxydation des Cholesterins wurden zwei SS. als krystallinische, helle Pulver erhalten, von denen die eine die SZ. 105, die andere die SZ. 165 zeigte. Sie geben sowohl die Cholesterlkr. nach LIEBERMANN, als die Essigsäure-Schwefelsäure-Rk. des Oxycholesterins, endlich die Furfurol- $H_2SO_4$ -Rk. in der Farbe wie die Cholsäure, jedoch verschieden im spektroskopischen Verhalten. Die Einzelheiten des Verf. zur Gewinnung des Oxycholesterins, sowie der erwähnten Nebenprodd. sind im Original einzusehen. — In einem Anhang gibt Vf. einige Regeln für die spektroskopische Messung der Cholesterine. (Biochem. Ztschr. 48. 373 bis 409. 11/2. [8/1.])

RIESSER.

Julius Schneller, *Zur Methodik der Harnsäurebestimmung im Urin und im Blut*. Um den bei der Enteiweißung von Blut und Harn durch Mitreißen von Harnsäure entstehenden Fehler in der *Harnsäurebest.* zu vermeiden, führt Vf. die Harnsäure in die II. Formaldehydverb. (vgl. SCHITTENHELM, Münch. med. Wchschr. 1912. Nr. 44) über. Zur Best. bringt man 100 ccm Blut in eine h. Lsg. von 10 g  $KHPO_4$  + 10 ccm mit  $Na_2CO_3$  neutralisiertem 40%ig. Formaldehyd in 1 l W. Nach Abscheidung des Eiweißes wird filtriert, auf ca. 100 ccm konz., dann nach Zusatz von 2 g Natriumacetat und 10 ccm käuflicher  $NaHSO_3$ -Lsg. gekocht und 10 ccm 70%ig.  $CuSO_4$  zugegeben. Die Cu-Verbb. werden h. mit  $H_2S$  zers., 10 ccm HCl zugefügt, filtriert und zur Konzentration eingedampft. Für die quantitative Best. empfiehlt sich eine nochmalige Fällung mit ammoniakal.  $AgNO_3$ -Lsg. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 12. 341—47. 8/1. Erlangen. Med. Klinik d. Univ.) GUGGENH.

Temistocle Jona, *Über die Oxydationszahl der Milch*. Unter Oxydationszahl versteht Vf. die Anzahl ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $KMnO_4$ -Lsg., die zur Oxydation von 1 ccm Milch nötig sind. Sie beträgt bei natürlicher Milch 50—52. Nach Verss. des Vfs. eignet sich ihre Best. ausgezeichnet zur Feststellung der Wässerung von Milch, da ein Wasserzusatz sie erheblich herunderdrückt. Ein Zusatz von 10% W. ergab eine Oxydationszahl von 38, 50% von 20, 90% von 4. (Giorn. Farm. Chim. 62. 59—63. Februar. Pavia. Chem.-pharm. u. toxikolog. Inst. d. Univ.) GRIMME.

E. Salkowski, *Kleinere Mitteilungen. Über den Nachweis von Kieselsäure im Harn ohne Veraschung desselben*. Die Unlöslichkeit des Alkalisilicats — in der Form des Alkalisalzes ist die nach den Unterss. von HUGO SCHULZ (PFLÜGERS

Arch. d. Physiol. 144. 350; C. 1912. II. 1476) im Harn festgestellte Kieselsäure anzunehmen — ist groß genug, um auch ohne vorherige Ausfällung mit  $\text{NH}_3 + \text{CaCl}_2$  den Nachweis von  $\text{SiO}_2$  zu ermöglichen. Die alkoh. Fällung eines eingedampften Harns wurde nach dem Auswaschen und Trocknen mit  $\text{HCl}$  digeriert, wobei fast alles in Lsg. ging. Der Rückstand ergab nach dem Glühen reine weiße Kieselsäure. Während bei dem Eindampfen und der Fällung mit A. ein Verlust nicht anzunehmen ist, geht  $\text{SiO}_2$  zum geringen Teil in die  $\text{HCl}$  über. Außer im menschlichen Harn wurde  $\text{SiO}_2$  im Kaninchen- u. Hundeharn nachgewiesen. Nach Aufnahme kieselssäurereicher Nahrung wurde eine bedeutende Vermehrung von  $\text{SiO}_2$  auch im Hundeharn wahrgenommen.

2. *Über das Verhalten der Harnsäure zu Ammoniak und Magnesiumsalzen und die Bestimmung des Magnesiums im Harn.* Bei Best. der Harnsäure nach der Silbermethode im Harn findet man nach 1—2-tägigem Stehen neben Ammoniummagnesiumphosphat eine Substanz im Nd., die Harnsäure, Ammoniak u. Magnesium enthält. Eine Best. konnte wegen der geringen Menge nicht ausgeführt werden. Ebenso wenig führten Verss., die Verb. künstlich darzustellen, zum Ziel. Auf die direkte Best. des Magnesiums im Harn ist diese Verb. ohne merklichen Einfluß, so daß eine Veraschung überflüssig ist. — 3. *Zur Bestimmung des Eisens in Gegenwart organischer Substanzen.* Bei Abwesenheit von Verb., die in Soda unl. sind, läßt sich das Eisen in organischen Substanzen bequem nachweisen, indem man es durch Schmelzen mit Salpetermischung in Eisenoxyd überführt. Beim Waschen des Nd. mit 10—15% ig. Ammoniumnitratlg. geht das Eisenoxyd nicht durchs Filter. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Schwefel und Phosphor in der Substanz können diese aus derselben Quantität Substanz in dem alkal. Filtrat als Schwefelsäure, bezw. Phosphorsäure bestimmt werden. Bei Ggw. von Erdalkaliphosphaten oder sonstigen in Natriumcarbonat unl. Verb. muß das Eisen in Lsg. gebracht werden, worauf es am besten nach Reduktion mit Zink durch Titration mit  $\text{KMnO}_4$  bestimmt wird. Nur bei Ggw. kleiner Mengen Eisen ist eine Best. als Ferriphosphat angängig.

4. *Über den störenden Einfluß von Alkohol auf einige Reaktionen.* Statt der tief violetten Färbung, die das Chlf. nach Zusatz zu einer Lsg. von  $\text{KJ}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u.  $\text{KNO}_3$  annimmt, erhält es bei Ggw. von absol. Alkohol nur orange bis rotgelbe Färbung. Das gleiche Resultat wurde durch Zusatz von Methyl- u. Amylalkohol, Essigäther u. Aceton bewirkt, während Bzl., Toluol, Schwefelkohlenstoff und PAe. die violette Färbung unverändert lassen. — Die blaue Färbung, die bei Zusatz von Eisenchlorid zu Phenol auftritt, wird durch Zusatz von absol. A. in schwach bläulich, sogar schmutzig grün verändert. — 5. *Über die bakterielle Reduktion der Sulfate zu Sulfiden.* Gegenüber der Angabe von SASAKI u. OTSUKA (Biochem. Ztschr. 39. 208; C. 1912. I. 1790), daß Sulfate durch Bakterien nicht zu Sulfiden reduziert werden können, verweist Vf. auf eine frühere Arbeit von sich. Es wurde darin gezeigt, daß der Gehalt von Spüljauche an schwefelsauren Salzen beim Aufbewahren in geschlossenen Flaschen mit der Zeit abnimmt unter Eintritt starker Fäulnis und Entw. von  $\text{H}_2\text{S}$ . (Ztschr. f. physiol. Ch. 83. 143—69. 25/1. 1913. [20/12. 1912.] Berlin. Chem. Abt. d. Patholog. Inst. d. Univ.)  
FÖRSTER.

M. Frenkel, *Über die Prüfung der zusammengesetzten Farbstoffe.* Man nehme ein ca. 5 qcm großes Stück Filtrierpapier, bestäube es mit einer sehr geringen Menge des betreffenden Farbstoffes und lasse auf das horizontal gehaltene Papier einen kleinen Tropfen destilliertes W. und daneben einen Tropfen A. fallen. Indem sie sich auf dem Papier ausbreiten, rufen die Tropfen ziemlich regelmäßige Flecken hervor, auf welchen man sehr deutlich die verschiedenen Farbstoffe des Gemisches unterscheiden kann. Auf der Rückseite des durch A. hervorgerufenen Fleckens

erkennt man nach dem Trocknen des Papierses die Farbe des oder der 1. Bestandteile, während die Vorderseite die unl. Körner zurückhält. (Ann. Chim. analyt. appl. 18. 58. 15/2.)

DÜSTERBEHN.

**B. Gaze, Über die Bestimmung der Chinaalkaloide in Cortex Chinae und den daraus hergestellten Präparaten.** Die vom D. A. B. V. angegebene Macerationsflüssigkeit ist direkt nicht in stande, bei höherprozentigen Rinden die in 12 g Cortex Chinae enthaltenen Alkaloide vollständig in Lsg. zu bringen, während die Menge Macerationsflüssigkeit, die für die einzelnen Chinapräparate von dem Arzneibuch vorgeschrieben ist, genügt. Ein Gemisch von 5 g absol. A. und 25 g Chlf. ist dagegen in stande, auch bei hochprozentigen Rinden den Gehalt an Alkaloiden aus 6 g Rinde in Lsg. zu bringen. Zur Durchführung der Bestimmung von 6 g Rinde; die Menge an Natronlauge hierfür ist auf 5 g zu bemessen, wobei die Macerationsflüssigkeit lassen sich 40 g bequem abfiltrieren. Eine 1-stündige Macerationsdauer genügt. Von Chinatinktur reichen 25 g zur Best. aus. — bei der Titration mit *Hämatoxylin* ist nur 1 ccm einer frisch bereiteten Lsg. von 0,01 g Indicator in 10 ccm A. zu verwenden. Verdünnt man die 50 ccm der mit *Hämatoxylin* versetzten Fl. mit dem gleichen Volumen W. u. titriert die Hälfte unter fortwährendem Schütteln tropfenweise mit  $\frac{1}{10}$ -n. KOH, so ist der Umschlag von Gelb in einen rötlichgrünlich oder bläulichvioletten Farbenton deutlich zu erkennen, wenn man die andere Hälfte der Alkaloidlsg. als Vergleichsobjekt daneben stellt. (Apoth.-Ztg. 28. 144—47. 22/2. Marburg.)

DÜSTERBEHN.

**G. Guérin, Bestimmung des Morphins im Opium und in den Opiumpräparaten.** Bestimmung des Morphins im Opium. 7,5 g bei 60° getrocknetes Opium werden mit 3 g fein pulverisiertem, gelöschtem Kalk gemischt, das Gemisch wird mit 30 ccm W. angerieben, die M. mit Hilfe von 45 ccm W. in eine 125 ccm-Glasstöpselflasche gespült, die Flasche verschlossen und 2 Stdn. unter häufigem, gelindem Umschütteln stehen gelassen. Man filtriert 52 ccm ab, bringt diese in einen Erlenmeyerkolben, gibt 5 ccm Aceton und 1 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  hinzu, bedeckt den Kolben mit einem Uhrglas und läßt 24 Stdn. stehen. Man filtriert durch 2 gleichschwere, angefeuchtete Filter, bringt das an den Wandungen des Kolbens haftende Morphin mit Hilfe des klaren Filtrats ebenfalls auf das Filter, wäscht den Filterinhalt mit gesättigtem Morphinwasser bis zum Verschwinden der Chlorrk., spült viermal mit je 15 ccm reinem, mit Morphin gesättigtem Aceton nach, trocknet bei 100° und wägt, das eine der beiden Filter als Tara benutzend. Man erhält so die in 5 g Opium enthaltene Menge Morphin. — Bestimmung des Morphins im Opiumextrakt. Man löst 3 g Extrakt in 75 g W., verreibt mit dieser Lsg. 3 g gelöschten Kalk, läßt 2 Stdn. stehen, filtriert 65 g = 2,5 g Extrakt ab und verfährt weiter wie oben. — Bestimmung des Morphins in Opiumtinktur. 75 g Tinktur dampft man auf dem Wasserbade zur Trockne, nimmt den Rückstand in 75 ccm W. wieder auf, mischt die Fl. mit 3 g gelöschtem Kalk, filtriert nach 2-stdg. Stehen 52 ccm = 50 g Tinktur ab und verfährt weiter wie oben. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 7. 162—63. 16/2.)

DÜSTERBEHN.

**Wilhelm Vaubel, Beitrag zur Bestimmung des Kautschuks durch Bromierung.** Vf. hat die von ihm für Terpene, Harze, Fette u. Öle ausgearbeitete Methode der direkten Bromierung mit gutem Erfolge auch auf *Kautschuk* angewendet. 2 g Kautschuk werden in der üblichen Weise in 200 ccm  $\text{CCl}_4$  gelöst. Von dieser Lsg. pipettiert man 20 ccm in eine mit eingeschlifffenem Glasstopfen versehene 500 ccm-Flasche, fügt 5 g KBr und 200 ccm verd. HCl (1:10) und dann 40 ccm einer 20 g  $\text{KBrO}_3$  im Liter enthaltenden Bromatlg., sowie ein Körnchen KJ hinzu und



titriert nach wiederholtem Umschütteln mit Sulfitlsg. zurück. Der Vorgang bei der Bromierung entspricht der Gleichung:  $C_{10}H_{16} + 6Br = C_{10}H_{14}Br_4 + 2HBr$ .

Es soll versucht werden, die Methode auch auf die Unters. von vulkanisiertem Kautschuk und Regeneraten zu übertragen. (Gummi-Zeitung 26. 1879—80. Darmstadt.)  
ALEXANDER.

**Paul Heitchen**, *Methode der Zähigkeitsmessungen und deren Anwendung auf Leuchtöle*. Vf. bespr. die theoretischen Grundlagen der Zähigkeitsmessungen und die Ausführung der Messungen. Die vom Vf. dazu verwendete Apparatur wird an Hand einer Abbildung eingehend erörtert, und die Ausführungen werden durch Beispiele näher erläutert. (Petroleum 8. 653—58. 19/2. Charlottenburg.) RÜHLE.

**C. Tiv**, *Nachweis von Tuberkelbacillen in den Ausscheidungen tuberkuloseverdächtigter Tiere unter besonderer Berücksichtigung der Antiforminmethode*. Aus der Arbeit des Vf. die Resultate hervorzuheben, die bei den Verss. über den Nachweis von Tuberkelbacillen in der Milch erhalten wurden. Milch kann durch die Behandlung mit Antiformin nicht homogenisiert werden, wie überhaupt der Nachweis von TB. in der Milch durch die Verwendung von Antiformin nicht gefördert wird. Ein Vorteil wurde auch dann nicht erzielt, wenn das Antiformin zur Auflösung des durch Zentrifugieren erhaltenen Milchbodensatzes benutzt wurde, um nun hieraus wieder die TB. auszuschleudern. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 43. 520—55. 7/2. Berlin.)  
PROSKAUER.

**Henri Rosset**, *Anwendung der Mischbarkeitskurven zur Bestimmung der gelösten Körper. Untersuchung des Campherspiritus*. Die von E. LOUISE (Journ. Pharm. et Chim. [7] 4. 193; C. 1911. II. 1386) aufgefundene analytische Methode der Mischbarkeitskurven ist vom Vf. mit Erfolg zur Best. des Campher- u. Alkoholgehaltes im Campherspiritus benutzt worden. Es wurden einerseits bei je 5 ccm Typ-Terpentinöl und je 20 ccm A. von verschiedenem Alkoholgehalt, bzw. von 1—10% Camphergehalt, und andererseits bei je 10 ccm Typ-Nitrobenzol und je 5 ccm A. von verschiedenem Alkoholgehalt, bzw. 10% Camphergehalt die Mischbarkeitstemp. bestimmt und aus diesen Werten die entsprechenden Kurven konstruiert. Mit Hilfe dieser Kurven läßt sich sowohl der Campher-, als auch der Alkoholgehalt eines Campherspiritus bestimmen. (Ann. Chim. analyt. appl. 18. 49 bis 56. 15/2.)  
DÜSTERBEHN.

**Brunetto Baecchi**, *Über eine neue Spermareaktion*. Die Rk. beruht auf der B. mkr. hexagonaler Krystalle bei der Einw. von J-KJ-Lsg. auf Sperma. Wahrscheinlich bildet sich ein Jodierungsprod. der basischen Spermasubstanzen, vom Vf. *Jodospermin* genannt. Im feuchten Zustand sind die Krystalle beständig, beim Eintrocknen zersetzen sie sich unter Abgabe von J. Sie sind unl. in W., swl. in Ä., Chlf., Bzl., ll. in A., SS., Alkalien und Aceton. Die Rk. ist deutlich auch mit einem stark verd. oder durch Fäulnis zers. Sperma. Sie ist positiv mit Prostatasekret, mit Sperminphosphat BOETTCHER, mit Spermin POEHL, negativ mit Hunde- u. Pferdesperma, frischem u. zersetztem Menschen- und Rinderblut. Die relative Spezifität, sowie die große Empfindlichkeit der Rk. läßt an eine forensische Verwertung denken. (Arch. d. Farmacol. sperim. 14. 491—500. 1/12. 1912. Parma. Univ. Inst. für gerichtl. Medizin.)  
GUGGENHEIM.

**Brunetto Baecchi**, *Untersuchung über die Boettcherschen Krystalle*. Die BOETTCHERSchen Krystalle (*Sperminphosphat*) konnten nur mit menschlichem Sperma erhalten werden. Pferde- u. Hundesperma gaben ein negatives Resultat. Prostata-

sekret gab ein positives Ergebnis, wenn dem Präparat etwas Ammoniumphosphat zugegeben wurde. Die BOETTCHERSchen Krystalle erscheinen erst nach einiger Zeit Wahrscheinlich vollziehen sich im Sperma Rkk., welche die zur B. des Phosphats nötige  $H_3PO_4$  liefern (Spaltung des Lecithins). Weitgehende Fäulnis des Spermas vermindert die Krystallisierfähigkeit. Filtriertes und zentrifugiertes Sperma verhält sich wie normales. Von den aus Eieralbumin erhaltenen Krystallen unterscheiden sich die BOETTCHERSchen durch die Rk. mit Pikrinsäure (Zerfall in kleine Kryställchen) und mit J-KJ (Braunfärbung). Aus diesen Befunden schließt Vf., daß die B. der BOETTCHERSchen Krystalle, wenn diese durch die Pikrinsäure- u. J-KJ-Rk. sichergestellt sind, ein spezifisches und empfindliches *Reagens auf menschliches Sperma* darstellt. (Arch. d. Farmacol. sperim. 14. 517—26. 12/12. 1912. Parma. Univ.-Inst. f. gerichtl. Med.) GUGGENHEIM.

**Brunetti Baecchi**, *Über die Genese der Reaktion von Barberio*. Die Spermark. von BARBERIO (Rend. della R. Accad. delle scienze fis. et mat. di Napoli 4. Heft, April 1905) besteht in der B. eines charakteristisch krystallisierenden Pikrates. Vf. stellt fest, daß die Krystallform und das optische Verhalten dieses Pikrates weitgehende Ähnlichkeit besitzt mit deren Pikrat, welches aus den BOETTCHERSchen Krystallen erhalten wird. Der F. des BOETTCHERSchen Pikrates liegt etwas höher,  $236-238^\circ$  statt  $224-226^\circ$ . Die Differenz im F. wird auf Anwesenheit von  $H_3PO_4$  in den BOETTCHERSchen Krystallen zurückgeführt. Entfernt man diese mit Baryt und extrahiert das Pikrat mit Aceton, so sinkt der F. auf  $231^\circ$ . Vf. schließt daraus, daß im Pikrat von BARBERIO *Sperminpikrat* vorliegt. (Arch. d. Farmacol. sperim. 14. 527—41. 15/12. 1912. Parma. Univ.-Inst. für gerichtl. Med.) GUGGENH.

**W. Herzberg**, *Unterscheidung zwischen echtem und unechtem Pergamentpapier*. Das einfachste Mittel zur Unterscheidung beider Papierarten ist die „Kauprobe“ (Mitt. K. Materialprüfungs.-Amt Groß-Lichterfelde West 29. 464; C. 1912. I. 688). Die Angabe von RÉSZ (Wochenblatt f. Papierfabrikation 11. 4492), daß man beide Papierarten auch an dem verschiedenen Risse unterscheiden könne (echtes zeige im feuchten Zustande an der Reißstelle keine hervorstehenden Fasern, unechtes sei am Risse in feuchtem Zustande deutlich faserig), trifft nicht immer zu, wie an einem aus japanischen Fasern erzeugten, schwach pergamentierten Pergamentpapiere gezeigt wird. (Mitt. K. Materialprüfungs.-Amt Groß-Lichterfelde West 30. 407—8. Abt. 3 [papier- u. textiltechnische Prüfungen].) RÜHLE.

**V. Fortini und A. Ceccherelli**, *Prüfung der pergamentierten Papiere*. Zur Unterscheidung echten Pergamentpapiers von Pergamentersatz (vgl. vorstehendes Referat) benutzen Vf. ihr voneinander abweichendes Verhalten bei Festigkeitsprüfungen vor und nach Behandlung mit h. W. Echtes Pergamentpapier verändert hierdurch seine Festigkeit so gut wie nicht, Pergamentersatz dagegen erleidet dabei, entsprechend der Art seiner Herst., eine starke Einbuße daran. Da der SCHOPPERSche App. zur Best. der Reißlänge nicht in jedem Laboratorium vorhanden ist, so wird der Widerstand gegen Druck mittels der VICATSchen Nadel gemessen. (Chem.-Ztg. 37. 237—39. 25/2. Genua. Chem. Lab. d. Zollamts.) RÜHLE.

## Technische Chemie.

**F. G. Donnan**, *Beziehungen zwischen physikalischer Chemie und moderner chemischer Industrie*. Die Zusammenhänge werden an Hand einiger Beispiele kurz näher dargelegt. (Journ. Soc. Chem. Ind. 32. 115. 15/2. 1913. [30/10.\* 1912.]) RÜHLE.

L. Gurwitsch, *Über die fraktionierte Destillation mit Wasserdampf*. Vf. erörtert zunächst die theoretischen Grundlagen des Vorganges und gibt dann einen Versuch an, durch den die aus jenen gezogenen Schlußfolgerungen vollauf bestätigt werden. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 102—3. 21/2. 1913. [7/12. 1912.] St. Petersburg. Lab. d. Verwaltung d. Naphthaproduktionsgesellschaft Gebr. NOBEL.) RÜHLE.

Theodor Meyer, *Rationelle Salzsäurekondensation*. Nach Erörterung der theoretischen Grundlagen der Salzsäureabsorption werden die 3 grundsätzlich verschiedenen Verff., nach denen diese erfolgen kann, auf Grund der damit in technischen Betrieben gemachten Erfahrungen besprochen. Dabei werden die Konstruktionsgrundlagen eines unter Mitwirkg. des Vfs. konstruierten App. zur Behandlung schwachen Salzsäuregases mit zerstäubtem W. erwähnt und anschließend daran die Konzentration des Salzsäuregases in technischer Beziehung erörtert. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 97—102. 21/2. 1913. [10/12. 1912.] Offenbach a/M.) RÜHLE.

R. A. Witherspoon, *Die Fabrikation von Calciumcarbid*. Vf. erörtert zusammenfassend das Rohmaterial und die Anforderungen, die daran gestellt werden müssen, die Vorbereitung des Rohmaterials für den Schmelzvorgang, die zum Schmelzen verwendeten Öfen, die Verarbeitung des fertigen Carbids u. seine Verwendung. (Journ. Soc. Chem. Ind. 32. 113—14. 15/2. 1913. [8/3.\* 1912.]) RÜHLE.

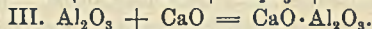
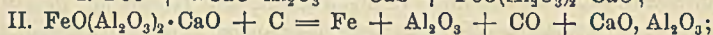
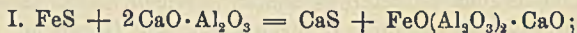
Ed. Donath, *Zum Vorkommen des Siliciumcarbids in technischen Produkten*. Bezugnehmend auf die Arbeit von HEMPEL und LIERG (Ztschr. f. angew. Ch. 24. 2044; C. 1911. II. 1892) weist Vf. darauf hin, daß er bereits früher (Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 1894; C. 94. I. 310) auf die Möglichkeit der Bildung von Siliciumcarbid bei der Verkokung hingewiesen, und daß W DOWISZEWSKI (Chem.-Ztg. 34. 1209; C. 1911. I. 96) die Best. des Caborundums in Kokstieglerscherven vorgenommen hat, in der Hauptsache auf rechnerischem Wege. Der experimentelle Nachweis der Ggw. von Siliciumcarbid, bzgl. Ferrosilicium — oder auch elementarem Si — in gewissen *Koks*en steht vorläufig noch aus. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 103—4. 21/2. 1913. [20/12. 1912.] Brünn.) RÜHLE.

F. Rathgen, *Aus der ältesten Geschichte des Glases*. Eine Glasperle aus einem ägyptischen Hockergrabe zu Neggade, welche etwa aus der Zeit um 3500 v. Chr. stammt, erwies sich bei der Unters. als ein Kalknatronglas. — Es werden dann noch einige Angaben aus der ältesten Geschichte des Glases gemacht. (Sprechsaal 46. 98—99. 13/2.) BLOCH.

Chemisches Laboratorium für Tonindustrie und Tonindustrie-Zeitung H. Seger & E. Cramer, *Quarzgläser*. Es wurden Quarzgläser verschiedener Herkunft (Zirkonquarzglas, Titanquarzglas und Vitreosil) geprüft, um festzustellen, ob die Vorgänge, welche an dem einen oder dem anderen Quarzglase beobachtet wurden, mehr dem Zufall zu verdanken sind. Der Kieselsäuregehalt der drei Gläser schwankte zwischen 98,5 und 98,9%, der Zirkongehalt zwischen 0,05 und 0,15%, der Titangehalt zwischen 0,0 und 0,11%. Quarzgläser mit einem höheren Gehalt an Zirkon u. Titan waren im Handel nicht vorhanden. Die Verss. bezüglich der Entglasung lassen den Schluß zu, daß die verschiedenen Erzeugnisse kaum irgend welche Vorzüge voreinander aufweisen, u. daß die scheinbar besseren Ergebnisse bei dem einen auf Zufälligkeiten zurückzuführen sind. (Chem.-Ztg. 37. 206. 15/2.) BLOCH.

Rudolf Schäfer, *Das Entschwefelungsvermögen der Hochofenschlacke*. Der Hochofenschlacke fällt die Aufgabe zu, den Schwefelgehalt der Beschickung mög-

licht vollständig aufzunehmen. Um diese Aufgabe in genügendem Maße erfüllen zu können, muß die Schlacke bestimmte Eigenschaften haben. Diese Eigenschaften bespricht der Vf. in einer theoretischen Studie in Anlehnung an die bisher ausgeführten Verss. und technischen Erfahrungen. Es ist aus diesen zu folgern, daß nicht die Silicate, sondern die überschüssigen Basen, welche als Spinelle vorliegen, die Entschwefelung bewirken. Die Anwendung basischer Kalkschlacken (Kalkspinelle enthaltender Schlacken) dürfte folgende Vorgänge zur Folge haben:



Findet die Umsetzung nach I. statt, so muß die Aufnahmefähigkeit der Hochofenschlacke für Schwefel in dem Augenblick aufhören, wo zwischen den vier Verbh. das Gleichgewicht hergestellt ist. Die Beobachtung, daß die Aufnahmefähigkeit der Schlacke für Schwefel durch die Anwesenheit von reichlichem Kohlenstoff erhöht wird (HILGENSTOCK), erklärt sich so, daß der C das FeO im Spinell zu Eisen reduziert u. die frei werdende Tonerde dann Gelegenheit hat, von neuem Kalkspinell zu bilden, welcher wieder FeS zers. — Der Magnesiumgehalt kalkreicher Schlacken sitzt hauptsächlich im Lösungsmittel der Spinelle, den Silicaten. Die entschwefelnde Kraft der Magnesia der Schlacke ist geringer als diejenige des Kalks, und zwar noch geringer, als sich aus den verschiedenen Wärmetönungen der Schwefelverbh. des Calciums und Magnesiums errechnen läßt.

Nach allen praktischen Erfahrungen kommt dem *Manganoxydul* in der Schlacke eine mindestens gleiche, wenn nicht höhere Entschwefelungskraft zu als dem Kalk. Bei Anwendung einer basischen manganhaltigen Schlacke, deren Menge nicht zu gering bemessen sein darf, läßt sich bei hoher Temp. selbst aus einer schwefelreichen Beschickung ein schwefelarmes Roheisen erblasen. Weder der Kalk in der Form als Spinell, noch das Mangan als Metall wird jedes für sich allein als Entschwefler wirken können. Vielmehr wird zunächst das Mangan einen Teil des Schwefels aus dem Roheisen an sich reißen, das gebildete Schwefelmangan als unl. im geschmolzenen Eisen sich in die Schlacke begeben und dort mit dem Kalk des Spinells in Umsetzung treten. Aus diesem Grund wird in der Schlacke weder Schwefelcalcium noch Schwefelmangan allein zu finden sein, sondern Mangan sowohl als Kalk werden sich wahrscheinlich auch im Verhältnis der Massen in den Schlackenschwefel teilen.

In der Schlacke können nur Monosulfide enthalten sein. In welchem Maße diese Monosulfide von der Schlacke aufgenommen werden, hängt außer von den chemischen Vorgängen im Hochofen auch von den physikalischen Zuständen und den Massenverhältnissen der beiden wichtigsten Prodd., Schlacke u. Roheisen, ab. Der in genügender Menge anzuwendenden Schlacke muß ein so hoher Flüssigkeitsgrad gegeben werden, daß sie zum Lösen der Sulfide geeignet ist. Durch das Mangan dürfte der Schwefel des Roheisens in Form von unl. Schwefelmangan an der Oberfläche des Eisenbades ausgefällt werden, das Schwefelmangan dann von der fl. Schlacke aufgelöst, und so an der Grenze zwischen Schlacke und Roheisen kontinuierlich durch Vermittlung des *Mangans* der Schwefel aus dem einen in das andere Medium übergeführt werden. Das Mangan wirkt also praktisch ganz anders als der Kalk.

Aus den an erkalteter Schlacke gemachten Beobachtungen darf nicht auf Vorgänge bezüglich der Entschwefelung geschlossen werden, welche während des Aufenthaltes der Schlacke im Hochofen stattgefunden haben. (Ferrum, Neue Folge der „Metallurgie“ 10. 129—36. 8/2.)

BLOCH.

Edmund O. von Lippmann, *Rübenzuckerfabrikation*. Bericht über Fortschritte im Jahr 1912. (Chem.-Ztg. 37. 193—95. 13/2.) HÖHN.

H. Schlüter, *Über Bildung von Ölrückständen in Zylindern und Lagern von Dampf- und Kraftmaschinen*. Die Frage wird eingehend an Hand mehrerer Beispiele erörtert. Zusammenfassend ist zu sagen, daß bei B. solcher schädlicher Rückstände meist nicht das verwendete *Schmieröl*, sondern Verunreinigungen oder mangelhafter Zustand der betreffenden Maschinenteile die Schuld tragen. Endgültige Klärung kann im einzelnen Falle außer der Kenntnis der Eigenschaften des Schmieröles nur die genaue Kenntnis der Umstände, unter denen die Maschine gearbeitet hat, gewähren. (Chem.-Ztg. 37. 221—23. 20/2. Berlin-Lichterfelde. Kgl. Materialprüfungsamt.) RÜHLE.

A. Eibner und L. Gerstacker, *Über Lichtreaktionen auf Malerfarbstoffe*. II. *Die Zusammensetzung des Turnbullsblaus*. (Vgl. EIBNER, Chem.-Ztg. 35. 753; C. 1911. II. 910.) Im Gegensatz zu HOFMANN (vgl. HOFMANN, HEINE, LIEBIGS Ann. 337. 1; C. 1905. I. 158), nach dessen Resultaten Ferricyankalium mit überschüssigem Ferrosalz kein von dem Ferrocyanisen verschiedenes Turnbullsblau liefert, bezw. Turnbullsblau identisch mit Berlinerblau ist, kommen die Vff. zu dem Schluß, daß das frisch dargestellte *Turnbullsblau* ein Derivat der Ferricyanwasserstoffsäure ist, aber bei langem Auswaschen bei Luftzutritt u. im Tageslicht allmählich in *Berlinerblau* übergeht. Das frisch dargestellte Turnbullsblau (Ferrokaliumferricyanid) ist demnach das Zwischenglied zwischen dem Berlinerblau u. dem Endglied der Reihe der komplexen Eisencyanide, dem Berlinergrün (Ferriferricyanid). — Die Angabe von MESSNER (Ztschr. f. anorg. Ch. 9. 126; C. 95. II. 350), daß sich Ferrohydroxyd und Ferricyankalium immer zu Ferrihydroxyd und Ferrocyanalium umsetzen, ist unzutreffend; Ferrohydroxyd wird, falls die nötige Menge freies Alkali fehlt, auch durch überschüssiges Ferricyankalium nur zu Eisenoxyduloxyd oxydiert. Frisch dargestelltes und getrocknetes Turnbullsblau liefert mit KOH oder überschüssiger  $\text{NH}_3$  ein Gemenge von Ferri- u. Ferrohydroxyd. — Bei der Zerlegung von Ferricyanblei mit Alkali in der Wärme entsteht neben Ferrocyanalium Bleisuperoxyd. Spaltung von Zink-, Cadmium- und Silberferricyanid ergibt viel Ferricyankalium neben Ferrocyanalium; auch bei der alkal. Spaltung des Ferricyankupfers erhält man hauptsächlich Ferricyankalium.

Zur Darst. von *Turnbullsblau* wurde eine wss. Lsg. von 8,96 g Ferricyankalium in eine Lsg. von 23 g Ferrosulfat und 20,8 g MOHR'schem Salz unter Durchleiten von  $\text{CO}_2$  und Zusatz von etwas HCl einfiltriert und der Nd. so lange mit k. W. gewaschen, bis im Filtrat nur mehr Spuren von Ferrosalz nachweisbar waren. Gleichzeitig wurde aus Ferrocyanalium mit überschüssiger  $\text{FeCl}_3$  bei Ggw. freier HCl das typische Berlinerblau dargestellt. Mit Turnbullsblau hergestellte Aufstriche zeigen im Gegensatz zu Berlinerblau ausgeprägten Indigoton; beim Belichten bleichen sie stark aus, während Aufstriche mit Berlinerblau unter gleichen Umständen unverändert bleiben. Die gebleichten Aufstriche werden durch einträgliches Liegen im Dunkeln unter B. von Berlinerblau wieder blau und erweisen sich dementsprechend bei abermaliger Belichtung als lichtecht. Andererseits ist Turnbullsblau, das 8 Wochen lang ausgewaschen oder nach der Fällung 100 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt wurde, in der Nuance dem Berlinerblau ähnlich und lichtecht. Durch lange andauerndes Auswaschen oder längeres Erhitzen des Turnbullsblaus wird also eine Wechselwrkg. zwischen beiden Bestandteilen herbeigeführt, die im wesentlichen zu denselben Veränderungen zu führen scheint, die bei der Belichtung des Turnbullsblaus rasch auftreten, Reduktion des Ferricyan- und Oxydation des Ferrorestes.

Nach HOFMANN dargestelltes Turnbllsblau verhält sich auch gegen Zinkweiß durchaus verschieden vom Berlinerblau. Während alle Pariser-, Stahl-, Miloriblaue etc. in Ausmischung mit Zinkweiß nur Aufhellung, aber keine Veränderung des Farbtones erfahren und erst durch Belichtung gebleicht werden, verliert Turnbllsblau schon beim Anreiben mit Zinkweiß fast sofort den ursprünglichen Ton, und es entsteht eine hellreihbraune Mischung. Diese Verfärbung rührt nicht etwa von unausgewaschenem Ferrosalz her, denn Ferrosulfatlag. wird beim Verreiben mit ZnO zunächst kaum und erst nach ca.  $\frac{1}{3}$  Stde. dunkelgrün gefärbt. Mit überschüssigem Ferrosalz dargestelltes Turnbllsblau wurde auch nach 8-tägigem Waschen mit ZnO noch rehbraun; nach weiteren 4 Tagen wurde es nur mehr grün, nach 14-tägigem Waschen trat mit ZnO keine Farbenwandlung mehr auf; die Veränderung des Turnbllsblaus durch langes Auswaschen gibt sich also nicht nur in der Erhöhung seiner Lichtechtheit, sondern auch in der auftretenden Zinkweißechtheit kund. — Kalkwasser, Kalkmilch, Barytwasser, MgO und CdCO<sub>3</sub> bewirken bei gewöhnlicher Temp., bezw. beim Kochen von Grün bis Grünbraun gehende Verfärbungen des Turnbllsblaus, aber um so weniger, je länger das Turnbllsblau ausgewaschen wurde. — Berlinerblau ist in einer überschüssigen sd. Lsg. von Natriumdicarbonat farblos l.; aus der Lsg. fällt mit KOH Ferrihydroxyd. Aus molekularen Mengen der Komponenten dargestelltes Turnbllsblau, das also kein Ferrosalz in Lsg. enthält, löst sich in NaHCO<sub>3</sub> schwach violettstichig; mit KOH fällt schwarzes Eisenoxyduloxyd. Analog wird Berlinerblau mit Ammoniumcarbonat violett, beim Erwärmen schwarzblau und braunschwarz und gibt beim Kochen rasch Fe(OH)<sub>3</sub>, während Turnbllsblau sich zwar auch zunächst violett färbt, aber beim Erwärmen schwärzlich und schließlich grünschwarz wird.

*Ferricyankalium* wird durch H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bei gewöhnlicher Temp. und in neutraler Lsg. nur zum geringen Teil reduziert; demnach ist der nach HOFMANN aus dem Gemisch von Ferricyankalium und Ferriammoniumsalz mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> erhaltene blaue Nd. Berlinerblau und nicht Turnbllsblau. Ein Reduktionsmittel, das in dem Gemisch der beiden obigen Salze das Ferricyankalium unverändert läßt und nur das Ferrisalz reduziert, fanden die Vff. in der schwefligen S.; die Mischung von Ferricyankalium und Ferriammoniumalaun gibt mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. SO<sub>2</sub> reines Turnbllsblau. — Es gibt indes Schwermetallsalze, welche die bei Ferricyankalium durch SO<sub>2</sub> allein nicht eintretende Reduktion des Ferricyanrestes sofort oder nach einiger Zeit bewirken, sobald sich einmal das Schwermetallecyandoppelsalz gebildet hat. So liefert mit überschüssigem SO<sub>2</sub> versetztes Ferricyankalium mit CuSO<sub>4</sub>, ZnCl<sub>2</sub>, AgNO<sub>3</sub> oder CdCl<sub>2</sub> direkt oder nach primärer B. des betreffenden Ferricyanids einen Nd. des entsprechenden Ferrocyanids. Die Eisensalze gehören nicht zu den Sensibilisatoren der Reduktion des Ferricyanrestes durch SO<sub>2</sub>. Dieser Unterschied deutet das Bestehen einer noch unerklärten Beeinflussung der Stärke der Bindungen im Ferricyankomplex durch Cu, Zn, Cd u. Ag an und zeigt zugleich, daß man von dem Verhalten des Ferricyankalis gegen Reduktionsmittel nicht auf das des Ferricyanrestes in Schwermetallverbb. schließen kann. — Natriumhydrosulfid reduziert sowohl frisches Berlinerblau als frisches Turnbllsblau sogleich zu Berlinerweiß. Thiosulfat reduziert bei Ggw. von SO<sub>2</sub> den Ferricyanrest rascher als das extraradikale Eisenoxyd, so daß mit dieser Mischung Turnbllsblau sehr viel rascher hellblau wird als Berlinerblau. Thiosulfat ohne SO<sub>2</sub> wirkt weder auf Turnbllsblau noch auf Berlinerblau merklich ein, dagegen reduziert es die Ferricyanide von Cu, Zn u. Pb momentan, Cadmiumferricyanid langsam zu Ferrocyanid.

*Berlinergrün* entsteht am raschesten aus frischem Turnbllsblau mit KClO<sub>3</sub> u. HCl bei gewöhnlicher Temp. Es liefert mit KOH sofort Ferrihydroxyd; das Filtrat enthält viel Ferri- und wenig Ferrocyanalium. NaHCO<sub>3</sub> gibt in der Wärme eine blaue Lsg., die allmählich gelb wird und Eisenoxyd kolloidal gel. enthält,

Ammoniumcarbonat gibt eine schwarzblaue Lsg., die beim Kochen allmählich Ferrihydroxyd abscheidet. Berlinergrün wird in Berührung mit der Haut rasch blau, ebenso mit  $H_2O_2$ ,  $SO_2$  und Thiosulfat. Aufstriche verblauen schon während des Trocknens deutlich, im Licht werden sie rasch blau und verblassen. Das aus Berlinergrün mit  $SO_2$  entstehende Blau verhält sich wie frisches Turnbullsblau.

Schließlich wurden noch Belichtungsverss. mit Aufstrichen der *Ferro-* und *Ferricyanide* von *Zn, Cd, Pb, Cu u. Ag* mit und ohne Zusatz von Zinkweiß angestellt. Von den Ferrocyaniden blieb dabei nur die Cu-Verb. unverändert, am nächsten kommt ihm das Bleiferrocyanid. Das Cd-Salz zeigte die komplizierte Lichtrk. unter Zerfall des Cyanrings nur schwach, stark dagegen das Zinkferrocyanid. Zinkweiß hebt letztere Wrkg. auf, schützt also im Gegensatz zu seinem Verhalten gegen die Pariserblau wenigstens den Cyanring vor der Spaltung. Silberferrocyanid wird rasch reduziert. — Sämtlich untersuchte Ferricyanide erweisen sich als lichtunbeständig. Die Ferricyanide von *Zn, Cd u. Pb* zeigen nicht einfache Reduktion, wie Turnbulls- u. Pariserblau, sondern neben dieser die komplizierte Lichtrk. unter teilweisem Zerfall des Cyankomplexes. Kupferferricyanid wird nur zur Ferroverb. reduziert, Silberferricyanid zu Metall. Mit Ausnahme von Kupfer- und Silberferricyanid wurde bei allen Ferricyaniden eine Schutzwrg. des *Zinkoxyds* beobachtet, indem es hier das Verblauen, d. h. den Zerfall des Tricyanringes verhindert und nur die Lichtreduktion begünstigt. (Chem.-Ztg. 37. 137—39. 1/2. 178—79. 8/2. 195—97. 13/2. München. Vers.-Anst. f. Maltechnik an d. Techn. Hochschule.) HÖHN.

**A. und L. Lumière und A. Seyewetz**, *Vergleichende Einwirkung der verschiedenen anorganischen und organischen Säuren auf die Platinionung*. Vff. studierten den Einfluß der verschiedenen SS. auf die Haltbarkeit der 1 $\frac{1}{100}$ ig. Kaliumchloroplatinitslg. und den durch diese Lsg. erzeugten Ton der Platinbilder. Es ergab sich, daß ein Zusatz von  $H_2SO_4$ , HCl,  $HNO_3$ ,  $H_3PO_4$  und Milchsäure die Haltbarkeit des Platinbades im Licht, wie im Dunkeln in gleich günstiger Weise beeinflußt, während Borsäure, Essigsäure, Weinsäure, Oxalsäure und einige Ersatzmittel, wie Resorcin, die Platinbäder mehr oder weniger rasch zers. Ameisensäure bewirkt in kurzer Zeit eine vollständige Reduktion des Platinits zu metallischem Pt. Bezüglich der Güte der erzeugten Bilder zeigen  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$ ,  $H_3PO_4$ , Citronen- und Milchsäure die gleiche Wrkg.; alle diese Bäder geben schwarze Töne u. rein weiße Lichter. Am geeignetsten ist ein Zusatz von 5 cem 10 $\frac{1}{100}$ ig.  $H_2SO_4$  zu 100 cem der 1 $\frac{1}{100}$ ig. Kaliumchloroplatinitslg. (Revue générale de Chimie pure et appl. 16. 27—30. 2/2. Lyon.) DÜSTERBEHN.

**A. und L. Lumière und A. Seyewetz**, *Tonung der photographischen Silberbilder durch Schwefelung mittels kolloidalen Schwefels*. Den gleichen braunen Ton, welchen die Silberbilder in einem 80° h. Alaun-Natriumhyposulfidbad annehmen, erhalten sie in der Kälte bei Anwendung folgender Arbeitsweise. Man legt die Silberpositive in eine Lsg. von 125 g Na-Hyposulfid und 250 cem 50 $\frac{1}{100}$ ig. Dextrinlösung in 1000 cem W., der im Augenblick der Verwendung 50 cem gewöhnliche HCl zugesetzt werden, nimmt sie nach 20—25 Min. heraus und wäscht sie zirka 1 $\frac{1}{2}$  Stdn. lang. Der braune Ton erscheint erst allmählich während des Waschens. Ein gewisser Zusatz von Alaun zur Härtung der Gelatineschicht ist empfehlenswert. (Revue générale de Chimie pure et appl. 16. 30—32. 2/2. Lyon.) DÜSTERBEHN.

**C. Bartsch**, *Einfluß der Erwärmung und Lagerung auf chlormagnesiumhaltige Pergamentpapiere*. Aus früheren Verss. (Mitt. K. Materialprüfungs.-Amt Groß-Lichterfelde West 25. 101; C. 1907. II. 1129) war geschlossen worden, daß, da beim Er-

wärmen solcher Papiere auf 30° bemerkenswerte Änderungen in den Festigkeitswerten selbst nach 30 Tagen nicht eintraten, auch bei längerem Lagern bei gewöhnlicher Temp. keine wesentlichen Änderungen der Festigkeitswerte eintreten würden. Um diesen Schluß zu prüfen, wurden Proben der zu den damaligen Verss. benutzten Papiere aufbewahrt, die jetzt nach 4-jähriger Lagerung geprüft worden sind. Durch die Ergebnisse dieser Prüfung ist der oben genannte Schluß nicht bestätigt worden, da durch die Lagerung eine erheblich größere Abnahme der Festigkeitswerte hervorgerufen worden ist, als durch 15-tägiges Erwärmen auf 30°. (Mitt. K. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde West 30. 400—4. Abt. 3 [papier- u. textiltechnische Prüfungen].) RÜHLE.

A. J. J. Vandevelde, *Bemerkungen über die Klassifizierung der Kohlen*. Es werden die Grundlagen besprochen, auf denen die gebräuchliche Klassifizierung der Kohlen beruht, u. es wird auf die den verschiedenen Klassifizierungssystemen anhaftenden Unsicherheiten u. Unklarheiten hingewiesen. (Bull. Soc. Chim. Belgique 27. 15—21. Januar. Gent.) HENLE.

J. E. Christopher, *Fortschritte in der Gewinnung der Nebenprodukte in Koks-Ofenanlagen*. Zusammenfassender Bericht an Hand zahlreicher Abbildungen der Entw. der Koks-gewinnung an sich und insbesondere der Gewinnung der dabei entstehenden Nebenprodd. (Journ. Soc. Chem. Ind. 32. 115—25. 15/2. [10/1.\*].) RÜHLE.

Ednard Wild, *Über Benzin und seine Verarbeitung*. Vf. bespricht an Hand eines umfangreichen Untersuchungsmateriales das zur Gewinnung von Bzn. dienende Rohöl, dessen Prüfung an Benzingehalt, die Eigenschaften und die verschiedenen Sorten des Bzn. selbst, sowie seine Verarbeitung u. die dazu gebräuchlichen App. (Petroleum 8. 668—75. 19/2.) RÜHLE.

## Patente.

Kl. 8k. Nr. 257609 vom 19/1. 1910. [3/3. 1913].

(Die Priorität der japanischen Anmeldung vom 25/2. 1909 ist anerkannt.)

Masao Murai, Tokio, Japan, *Verfahren zum Mercerisieren von Garnen oder Geweben*, dadurch gekennzeichnet, daß man die Faserstoffe vor der Mercerisation mit einer Lsg. von *Konnyaku* (*Conophallusart*) imprägniert.

Kl. 8m. Nr. 257610 vom 29/5. 1912. [4/3. 1913].

R. Wedekind & Co., m. b. H., Uerdingen, *Verfahren zur Erzeugung von echten Färbungen auf Seide*, dadurch gekennzeichnet, daß man schwach essigsäure, neutrale oder schwach alkal. Diazolsgg. der *Aminoanthrachinone* auf Seide einwirken läßt. So geben: 1-Aminoanthrachinon ein Rot, 2-Aminoanthrachinon ein Goldorange, 1,5-Diaminoanthrachinon ein Kupferrot, 1,4-Diaminoanthrachinon ein Flieder. Die Färbungen sind ausgezeichnet wasch-, seifen-, säure- und lichtecht.

Kl. 8n. Nr. 257459 vom 20/1. 1912. [3/3. 1913].

Leon Lilienfeld, Wien, *Verfahren zum Behandeln mit Viscose (Cellulosexanthogenat) bedruckter oder überzogener oder appretierter, bezw. gefüllter oder geschlichteter Stoffe*. Die Behandlung mit *Viscose* (Cellulosexanthogenat) bedruckter oder überzogener oder appretierter, bezw. gefüllter oder geschlichteter Stoffe mit Salzen oder Doppelsalzen des Aluminiums oder mit in W. oder SS. oder Alkalien l. Aluminium-



verbb. bewirkt, daß die Viscose, bezw. die aus ihr regenerierte Cellulose oder Hydrocellulose auf dem Stoff besonders gut haftet.

**Kl. 10c. Nr. 257558** vom 28/9. 1910. [5/3. 1913].

Eugen Abresch, Neustadt a. Haardt, *Verfahren zum Entwässern von Rohtorf durch Pressen unter Verwendung eines porösen Zusatzkörpers*. Als Zusatz wird für den zu pressenden Rohtorf harttrockener Preßtorf verwendet.

**Kl. 12h. Nr. 257559** vom 30/5. 1911. [11/3. 1913].

Georg Kolsky, Zürich, *Verfahren und Vorrichtung zur Ausführung elektrolytischer Oxydations- und Reduktionsreaktionen unter Benutzung hohler, durchbrochener und ineinander liegender Elektroden*. Die innere Elektrode, die wie die äußere an ihrer ganzen Oberfläche durchbrochen ist, wird in äußerst schnelle Umdrehung versetzt, zu dem Zweck, den Elektrolyten vermöge der Zentrifugalkraft durch beide Elektroden hindurchzutreiben.

**Kl. 12i. Nr. 257573** vom 15/2. 1912. [11/3. 1913].

Gervais Düron, Wiesbaden, *Vorrichtung zum Konzentrieren von Schwefelsäure durch Einwirkenlassen von Heizgasen auf die im Gegenstrom fließende S.*, dadurch gekennzeichnet, daß die Heizgase in parallelen Abzweigungen senkrecht zu der Richtung des Säurestromes über diesen hinweggeleitet werden.

**Kl. 12i. Nr. 257715** vom 5/6. 1910. [15/3. 1913].

Raoul Pierre Pietet, Berlin-Wilmersdorf, *Verfahren zur Herstellung von reinem Wasserstoff*, dadurch gekennzeichnet, daß man Dämpfen von Rohpetroleum, Handelspetroleum, Teerölen o. dgl. bei einer Temp. von 1200—1350° 18,1 Grammc. kalorien für je 16 g Gas zuführt.

**Kl. 12i. Nr. 257808** vom 13/2. 1910. [14/3. 1913].

Saccharin-Fabrik, Akt.-Ges., vorm. Fahlberg, List & Co., Salbke-Westerhüsen, *Verfahren zur Herstellung haltbarer fester, mit Wasser Wasserstoffsperoxyd entwickelnder Perboratmischungen aus Natriumperborat und einem festen, sauren Salz*. Es wurde gefunden, daß die gut krystallisierenden Natronsalze der Sulfobenzoesäuren  $C_6H_4(COOH) \cdot SO_3Na$ , die sich durch rein sauren Geschmack, Unschädlichkeit und Leichtlöslichkeit auszeichnen, mit krystallisiertem Natriumperborat nicht hygroskopische, haltbare Mischungen liefern, die in wss. Lag. in Wasserstoffsperoxyd, Borsäure und sulfobenzoesaures Natron zerfallen.

**Kl. 12i. Nr. 257809** vom 31/3. 1910. [14/3. 1913].

Harry Pauling, Gelsenkirchen, *Verfahren zur Herstellung von hochkonzentrierter Salpetersäure* durch Behandeln der mit Schwefelsäure oder anderen wasseranziehenden Mitteln gemischten Salpetersäure im Gegenstrom mit einem Heizmittel, dadurch gekennzeichnet, daß als Heizmittel Wasserdampf oder stark wasserdampfhaltige Gase verwendet werden.

**Kl. 12k. Nr. 257188** vom 2/6. 1911. [5/3. 1913].

Fritz Schreiber, Waldenburg i. Schl., *Verfahren zur Herstellung von Ammoniak aus stickstoffhaltigen Kohlenstoffverbindungen*. Läßt man stickstoffhaltige Kohlenstoffverbb. bei Temp. unter Rotglut, z. B. bei 200°, auf Massen einwirken, welche hydratische Eisenoxyde enthalten, so wird der beispielsweise in festen organischen Stickstoffverbb. vorhandene Stickstoff, der bei der Dest. nur zu ungefähr  $\frac{1}{6}$  in Ammoniak übergeht, zum größten Teil in Ammoniak umgesetzt.

Ebenso gelingt es, den Stickstoff aus Pyridin und Cyansalzen zu 80% in Ammoniak überzuführen.

**Kl. 12k. Nr. 257769** vom 3/8. 1911. [14/3. 1913].

**Heinrich Immendorff und Hubert Kappen, Jena, Verfahren zur Herstellung von Dicyandiamid aus Cyanamid.** Es werden Cyanamidslgg. mit Cyanamidverbb. der Schwermetalle unter Erwärmen in innige Berührung gebracht. Die bei der Umwandlung des Cyanamids in Dicyandiamid wirksamen Metalleyanamidverbb. kann man auch während der Rk. sich bilden lassen, indem man z. B. beim Zink die Cyanamidslg. mit Zinkoxyd, Zinkhydroxyd, Zinkcarbonat oder Silicat erwärmt. Ebensogut wie das Zinkeyanamid wirkte auch das Cadmiumcyanamid und das Kupfercyanamid; sehr viel langsamer als diese Stoffe wirkten die Cyanamidverbb. von Blei, Quecksilber, Silber, Wismut und anderen Schwermetallen. Auch Eisen-, Kobalt- und Nickeleyanamid sind mit gutem Erfolg anwendbar.

**Kl. 12k. Nr. 257827** vom 8/8. 1911. [14/3. 1913].

**Heinrich Immendorff und Hubert Kappen, Jena, Verfahren zur Herstellung von Dicyandiamidsalzen.** Dicyandiamidslgg. werden in Ggw. von pulverigen oder porösen, eine große Oberfläche bietenden Stoffen, wie Mangansuperoxyd, Mangansuperoxydhydrat, säureunl. Eisenoxyd und Eisenhydroxyd, Zinnsäure, Kohle mit SS. in innige Berührung gebracht. Die Rk. wird durch die festen Stoffe erheblich beschleunigt und die Ausbeute an Dicyandiamidin ist quantitativ.

**Kl. 12o. Nr. 257600** vom 28/10. 1911. [4/4. 1913].

**Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Darstellung von 2,3-Dihalogen-2-methylbutan durch Chlorieren von 2-Halogen-2-methylbutan.** Es wurde gefunden, daß sich tertiäres Monohalogenisopentan ohne Schwierigkeit u. mit sehr guter Ausbeute beim Chlorieren in das technisch wichtige 2,3-Dihalogen-2-methylbutan überführen läßt, wenn man es in Dampfform, zweckmäßig unter kräftiger Durchmischung, mit Chlor behandelt. Man kann mit oder ohne Anwendung von Überträgern oder von aktiven Strahlen oder Entladungen arbeiten. Die Patentschrift enthält ein Beispiel für die Darst. von 2,3-Dichlor-2-methylbutan, Kp.<sub>60</sub> 60°, aus 2-Chlor-2-methylbutan.

**Kl. 12o. Nr. 257641** vom 30/11. 1911. [8/3. 1913].

**Felix Heinemann, Berlin, Verfahren zur Darstellung von Arsen und von Phosphor enthaltenden Fettsäuren, sowie deren Salzen.** Die Säuren der Acetylenreihe haben die Eigenschaft, sich beim Erhitzen mit den Halogenverbindungen des Arsens und Phosphors zu verbinden. Verwendet man die hochmolekularen Substanzen, wie Stearolsäure und Behenolsäure, so sind die Prodd. fettähnliche Massen, die im Verdauungstraktus resorbiert werden und deshalb für therapeutische Verwendung geeignet erscheinen. Die Prodd. enthalten neben Arsen u. Phosphor noch Halogen in einer Menge, die ungefähr äquivalent dem Gehalt an Arsen oder Phosphor ist. Die Verbb. bilden l. Alkalisalze und in W. unl. Calcium- und Strontiumsalze. — Das Prod. aus Stearolsäure und Arsenrichlorid bei 140° bildet eine halb feste M., das daraus dargestellte Strontiumsalz ist ein fleischfarbenes, geschmackloses, in W. unl. Pulver mit 12% As-Gehalt. — Ferner enthält die Patentschrift Beispiele für die Einw. von Arsenrichlorid auf Behenolsäure, von Phosphorrichlorid auf Stearolsäure, von Arsenribromid und von Phosphortribromid auf Behenolsäure.

**Kl. 12o. Nr. 257642** vom 25/12. 1910. [14/3. 1913].

**Heinrich Immendorff und Hubert Kappen, Jena, Verfahren zur Herstellung von Harnstoff aus Cyanamid** unter Verwendung von festen Katalysatoren, dadurch

gekennzeichnet, daß die Rk. in saurer Lsg. stattfindet, wobei zweckmäßig der Katalysator durch Rühren oder Schütteln in der Lsg. gleichmäßig verteilt wird. Als Katalysator sind besonders das Mangansuperoxyd und seine Hydrate verwendbar, weil diese Stoffe in verd. S. unl. sind, u. ihre katalytische Wrkg. außerdem besonders stark ist, so daß bei ihrer Verwendung die Rk. außerordentlich schnell vollendet ist. Weiter kommen in Betracht: Zinndioxyd, Eisenoxyd und Eisenhydroxyd (insbesondere solches Eisenhydroxyd, welches durch geeignete Behandlung in S. wl. gemacht wurde), Chromhydroxyd, Bleioxyd, Bleisuperoxyd u. dgl. Man kann auch verschiedene Katalysatoren in Mischung miteinander verwenden.

**Kl. 12o. Nr. 257643** vom 1/7. 1911. [14/3. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 257642; s. vorst. Ref.)

**Heinrich Immendorff und Hubert Kappen**, *Verfahren zur Herstellung von Harnstoff aus Cyanamid*. Durch weitere Verss. wurde festgestellt, daß eine wesentliche Beschleunigung der Rk. und Verminderung der Dicyandiaminbildung sich auch erreichen läßt, wenn man von einer anfänglich neutralen Lsg. ausgeht und im Verlauf der Rk. durch Zusatz von S. dafür Sorge trägt, daß die neutrale Rk. während der ganzen Dauer des Verfahrens erhalten bleibt.

**Kl. 16. Nr. 257191** vom 11/8. 1911. [3/3. 1913].

**Arthur Binard**, Brüssel, *Verfahren zur Herstellung von Superphosphat*. Die aus einer feststehenden Mischvorrichtung kommenden Bestandteile fallen in einen mit einer Bodenöffnung versehenen, oben vollständig offenen Bottich, über dessen Bodenöffnungen ein abnehmbarer, unten offener, oben geschlossener Zylinder angeordnet ist. Der Bottich wird von einem Wagen getragen, der auf Schienen unterhalb einer Decke läuft, die der obere Rand des Bottichs streift zwecks Erzeugung eines dichten Abschlusses während der Durchführung des Verf. Das Erstarren des Superphosphats erfolgt, während der Wagen mit dem Bottich sich auf dem Schienenwege befindet. Der zentrale Zylinder wird dann nach oben herausgezogen, bevor der Bottich an eine feststehende, über ihm angeordnete Mahlvorrichtung gelangt, welche die im Bottich befindliche M. von oben her zermahlt, das Superphosphat pulverisiert u. durch die vom zurückgezogenen Zylinder gebildete zentrale Leitung in eine unter dem Bottich angeordnete Trockenvorrichtung fallen läßt. Nach der Entleerung kehrt der Wagen mit dem Bottich zur feststehenden Mischvorrichtung zurück. Auf dem Wege dorthin wird der vor dem Mahlen herausgezogene Zylinder wieder aufgenommen.

**Kl. 18b. Nr. 257614** vom 9/6. 1912. [6/3. 1913].

**Samuel Fisch**, Kowno, und **Gabriel Orlow**, St. Petersburg, *Verfahren zum Herstellen von Werkzeugstahl durch Schmelzen von Eisen mit Cyaneisen*. Das Eisen wird mit Cyaneisen in Gestalt von Berlinerblau oder Turnbullsblau im Verhältnis von 20—50 g auf 1 kg Eisen geschmolzen.

**Kl. 18b. Nr. 257686** vom 24/3. 1912. [13/3. 1913].

**Oskar Rudbach**, Sulin, *Verfahren zum Schmelzen von Roheisen in Kupolöfen unter Beigabe von Sauerstoffverbindungen des Mangans zur Verhütung der Aufnahme von Schwefel durch das Eisen*, gekennzeichnet durch den Zusatz von basischer Martinschlacke als manganhaltiger Zuschlag.

**Kl. 22a. Nr. 257488** vom 7/10. 1909. [8/3. 1913].

**Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning**, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung wasserunlöslicher gelber Monoazofarbstoffe*. Es wurde gefunden, daß man

wertvolle gelbe Pigmentfarbstoffe erhält, wenn man Diazoverbb. von hydroxylfreien Mono- oder Dinitraminen der Benzolreihe mit *Acetessiganilid* kuppelt. Als Nitramine können u. a. Verwendung finden: o- und p-Nitranilin, die Chlornitraniline, die Dinitraniline, die Dichlornitraniline, die Nitrotoluidine, die Chlornitrotoluidine, die Nitroanisidine, die Chlornitroanisidine, die Nitrophenetidine, die Nitroxylidine u. a. Die Farbstoffe zeichnen sich aus durch eine reine, gelbe bis rotgelbe Nuance im Verein mit einer ausgezeichneten Lichtechtheit, sowie Öl- und Wasser-echtheit.

**Kl. 22a. Nr. 257689** vom 10/11. 1911. [14/3. 1913].

**Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning**, Höchst a/M., *Verfahren zur Darstellung substantiver Disazofarbstoffe*, darin bestehend, daß man die *Nitrobenzoyl-p-phenyldiaminsulfosäure* nach erfolgter Diazotierung mit Pyrazolon, seinen Sulfo- oder Carbonsäuren oder mit Acetessigsäure-Aryliden kombiniert u. die entstehenden Farbstoffe nach Reduktion der Nitro- zur Aminogruppe mit Phosgen behandelt. Es werden gelbe substantive Farbstoffe erzielt, die sich durch vorzügliche Lichtechtheit bei guter Waschbarkeit und Ätzbarkeit auszeichnen.

**Kl. 22b. Nr. 257811** vom 12/11. 1909. [14/3. 1913].

**Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning**, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Di- und Trianthrimiden der  $\beta$ -Anthrachinonreihe*, dadurch gekennzeichnet, daß man  $\beta$ -Chloranthrachinone mit  $\beta$ -Aminoanthrachinonen in Ggw. von Salzsäure bindenden Mitteln unter Ausschluß von Schwermetallsalzen und von Lösungs- oder Verdünnungsmitteln erhitzt. Aus  $\beta$ -Aminoanthrachinon u.  $\beta$ -Chloranthrachinon erhält man das in der Patentschrift 216083 beschriebene *Dianthrimid*, — 2,6-Diaminoanthrachinon und 2 Mol.  $\beta$ -Chloranthrachinon geben ein *Trianthrimid*, das Wolle und Baumwolle aus der Küpe bräunlichorange anfärbt. — Ein *Trianthrimid* von gleichen Eigenschaften erhält man aus 2,7-Dichloranthrachinon u. 2 Mol.  $\beta$ -Aminoanthrachinon.

**Kl. 22h. Nr. 257601** vom 7/2. 1912. [5/3. 1913].

**S. H. Cohn**, Neukölln, *Verfahren zur Herstellung von hartelastisch und glänzend auf-trocknenden Lacken aus Holzöl ohne andere fette Öle und Harze*. Es wird das *Holzöl* mit Terpenen oder deren Abkömmlingen vom Mindestsiedepunkt 170° versetzt; z. B. können verwendet werden altes, sogenanntes ranziges Terpentinöl, Kienöl usw., oder Terpene, wie Terpeneol u. dergl.

**Kl. 23b. Nr. 257471** vom 16/7. 1911. [8/3. 1913].

**Louis Metayer**, La Garenne Colombes, Seine, *Verfahren und Vorrichtung zur Gewinnung von Vaseline aus Mineralölen in Filterbatterien*. Die in einem Dampf-raum gleichmäßig beheizten Filter werden unter Ausscheiden des jeweilig obersten und Hinzufügen eines neuen untersten Filters mittels eines Hebwerkes schrittweise entgegengesetzt der Durchgangsrichtung des Filtergutes nach Maßgabe des Verbrauchs der Filtermasse in den einzelnen Filtern vorbewegt.

**Kl. 26c. Nr. 257534** vom 18/1. 1912. [14/3. 1913].

**Anton Victor Lipinski**, Zürich, Schweiz, *Verfahren und Vorrichtung zur Darstellung versandfähigen, hochwertigen, entgifteten, flüssigen Leucht-gases aus vor-gereinigtem Steinkohlengas oder anderen Destillationsgasen unter Anwendung von Druck und künstlicher Kühlung*. Das bei der Verflüssigung zurückbleibende Kohlen-oxyd- und wasserstoffhaltige Gasgemisch wird in methanhaltiges Gas umgewandelt und einer weiteren Verflüssigung unterworfen.

Kl. 30 n. Nr. 257535 vom 8/6. 1911. [7/3. 1913].

Chemische Werke vorm. Heinrich Byk, Lehnitz (Nordbahn), *Verfahren zur Entwicklung von Sauerstoff aus Permanganaten und Persalzen*, darin bestehend, daß man Permanganate unter Ausschluß von SS. bei Ggw. von W. auf Perborate, Percarbonate oder Perphosphate in etwa äquivalenten Mengen einwirken läßt. Die Sauerstoffentw. ist sehr stürmisch und in kurzer Zeit beendet, womit die Rk. besonders für Inhalationszwecke Bedeutung erlangt.

Kl. 39 b. Nr. 257813 vom 24/3. 1911. [14/3. 1913].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh. und Elberfeld, *Verfahren zur Verhinderung des Klebrigwerdens und Verharzens von künstlichem Kautschuk*, darin bestehend, daß man diese Substanz mit Ammoniak oder aliphatischen Aminen behandelt.

Kl. 39 b. Nr. 257814 vom 26/10. 1909. [11/3. 1913].

Leonhard Erasmus, Riga-Thorensburg (Rußl.), *Verfahren zur Herstellung einer plastischen Masse aus Quark*. Man erwärmt zerkleinerten, 60% oder mehr Feuchtigkeit enthaltenden Quark, ohne W. beizugeben, unter beständigem Rühren und erhält ihn so lange auf der Siedetemp. des W., bis er aus dem beim anfänglichen Erwärmen eintretenden klebrigen und zähen Zustand in die Form von körniger Grütze übergegangen ist, worauf er in Formen gepreßt wird, um die Luft und das W. zu entfernen. Das erhaltene Prod. wird sodann mit Formaldehyd behandelt und dann getrocknet.

Kl. 40 a. Nr. 257647 vom 20/11. 1910. [15/3. 1913].

Stanisław Laszczyński, Miedzianka (Rußl.), *Verfahren zur Fällung von Metallen, besonders von Zink, Kupfer und Nickel, aus deren schwefelsauren, bezw. schwefligsauren Lösungen mittels Magnesiumverbindungen*. Die Laugen werden mit Lsgg. von Magnesiumsulfid, bezw. Magnesiumbicarbonat behandelt. Die Regenerierung des erhaltenen Gemisches von Magnesiumsulfat und Magnesiumsulfid erfolgt in der Weise, daß der Lsg. Kalkmilch hinzugeführt wird, wodurch Magnesiumhydroxyd neben Calciumsulfat und Calciumsulfid gefällt wird. In den Brei wird Kohlensäure unter geringem Druck (etwa 1 Atm.) eingeleitet, worauf die dabei entstehende Lsg. von Magnesiumbicarbonat mittels Filterpresse von dem Gips und Calciumsulfid getrennt wird.

Kl. 40 b. Nr. 257380 vom 20/8. 1912. [27/2. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 256123; C. 1913. I. 760.)

Gebr. Borchers, Chemische Fabriken, Goslar a. Harz, *Nickel-Legierung, welche hohe chemische Widerstandsfähigkeit mit mechanischer Bearbeitbarkeit verbindet*. Es wurde gefunden, daß Kupferzusätze in Mengen bis zu 15%, teils ebenso haltbare, teils noch haltbarere Legierungen liefern als die Nickel-Kobalt-Silber-Legierungen. Wesentlich bessere Haltbarkeit weisen ganz besonders die Nickel-Legierungen auf, welche mehr als 50%, am besten 60% Kobalt enthalten und entweder neben wenig Silber oder an Stelle dieses Metalls einen Kupferzuschlag erhalten, welcher höchstens 15%, am besten 3—5% des Gewichts der Nickel-Kobalt-Legierung beträgt.

Kl. 42 e. Nr. 257196 vom 13/8. 1912. [1/3. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 248662.)

Matthias gen. Max Goeller, München, *Gasmesser*. Die Meßräume stehen durch mehrere um eine Achse schwingende Wände, die mit feststehenden Wänden

durch Bälge verbunden sind, in gegenseitiger Abhängigkeit, so daß sich gleichzeitig mehrere Meßräume entleeren, während die übrigen gefüllt werden.

**Kl. 46 c. Nr. 257154** vom 23/9. 1911. [27/2. 1913].

**Leopold Bregha und Adolph Seidler**, Wien, *Vorrichtung zum Reinigen der Abgase von Gaskraftmaschinen mittels Chlorcalciums und Ätzkalks*. In einem die Zuleitung umschließenden Ringraum ist Chlorcalcium und in einem diesen umschließenden Ringraum Ätzkalk enthalten.

**Kl. 48 a. Nr. 257300** vom 8/8. 1911. [6/3. 1913].

**Felix Meyer**, Aachen, *Verfahren zur Verhinderung der Bildung von Metalloxyden auf der Oberfläche von blanken Eisenteilen, welche in Berührung oder Verbindung mit Schwermetallen stehen*, darin bestehend, daß man die betreffenden Gegenstände in Lsg. oder Suspensionen von Salzen oder Verbb. von Zink, Ammoniak, der Alkalien und der alkal. Erden mit Ausnahme der entsprechenden Hydroxyde und Carbonate aufbewahrt.

**Kl. 55 b. Nr. 257124** vom 20/6. 1911. [25/2. 1913].

**Richard Adam**, Berlin-Wilmersdorf, *Verfahren zur Wiederherstellung von Kochlaugen der Natronzellstoffdarstellung*. Die humusartigen Stoffe werden mit Gemischen von solchen Metalloxyden oder deren Verbb., insbesondere aus der Erdalkalien- und Eisengruppe, ausgefällt, welche mit W. mehr oder weniger wl. Hydroxyde bilden oder von W. in die betreffenden Gemische von Hydroxyden zerlegt werden. Es wird z. B. Calciumhydroxyd zusammen mit Eisen- und Magnesiumhydroxyd verwendet.

**Kl. 55 b. Nr. 257304** vom 30/4. 1912. [1/3. 1913].

**James Millar Neil**, New York, *Verfahren zur Regenerierung der Ablaugen der Papierfabrikation*. Es wird den Ablaugen zunächst Kohlensäure zugeführt, worauf sie unter heftiger Bewegung mit den Alkaliverbb. eines säurebildenden Metalles (wie Aluminium, Zink u. dgl.) zwecks Fällung der organischen Bestandteile behandelt werden, worauf der Nd. von der Lsg. abgetrennt und diese Lsg., falls erforderlich, mit Sauerstoff, Ozon o. dgl. und mit Kalk behandelt wird.

**Kl. 55 b. Nr. 257544** vom 17/12. 1911. [3/3. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 252321; C. 1912. II. 1595.)

**D. Rosenblum, Leon Brech und Edmund Tyborowski**, Warschau, *Verfahren zur Herstellung von Zellstoff aus Holz, Stroh, Gräsern, Hanf usw.* Die Rohmaterialien werden unter Zugabe konz. ammoniakhaltiger Ammoniumsulfidlauge gedämpft.

**Kl. 55 c. Nr. 257816** vom 22/8. 1911. [13/3. 1913].

**Georg Sommer**, Reval, Rußland, *Verfahren zum Leimen von Papierstoff*. Es wird Harz zu einer Emulsion verrieben und mit stark verdünnten Lsgg. von Basen oder basischen Salzen zur Lsg. gebracht.

**Kl. 61 a. Nr. 257483** vom 6/1. 1912. [11/3. 1913].

**Romuald Nowicki**, Mähr.-Ostrau, *Gasreinigungspatrone mit gekörnten Chemikalien auf Schalen*. Die versetzt zueinander liegenden Öffnungen der Schalen sind mit korbartigen Drahtspiralen überdeckt, die zwischen sich die Chemikalien zur Reinigung der Gase aufnehmen.

Kl. 78 c. Nr. 257319 vom 22/11. 1911. [27/2. 1913].

F. Baschig, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Herstellung von Sprengstoffmischungen durch gemeinschaftliches Verdampfen der in Wasser gelösten Bestandteile*. Das Verf. besteht darin, daß man die Bestandteile der Sprengstoffmischung, z. B. Salpeter, als Sauerstoffträger und einen brennbaren Körper in W. auflöst und diese Fl. in regelmäßigem schwachen Strome auf sich drehende, zweckmäßig durch Innendampf auf über 100° geheizte Walzen laufen läßt. Dabei wird sie fast augenblicklich zur Trockne gedampft, so daß eine Entmischung ausgeschlossen ist; der Rückstand bleibt an den Walzen hängen und wird bei deren weiterer Drehung an passender Stelle abgeschabt.

Kl. 85 b. Nr. 257454 vom 29/4. 1911. [6/3. 1913].

Hörenz & Imle, G. m. b. H., Dresden, *Verfahren zum Reinigen und Enthärten von Kesselspeisewasser mittels Luft und Wärme*. Es wird das W. in schwachen Strahlen in einen Behälter gespritzt, durch dessen oberen Teil erhitzte Luft zieht, die von den Wasserstrahlen mit ins W. gerissen wird. Zweckmäßig wird das mit heißer Luft behandelte W. noch der Schleuderwirkung unterworfen.

### Bibliographie.

- Ahrens, F. B., Einführung in die praktische Chemie. 2., erweiterte Auflage, von F. W. Hinrichsen. Stuttgart 1912. 8. XI u. 302 SS. mit 6 Tafeln (2 coloriert) u. Figuren. Mark 3,50.
- Bauer, H., Chemie der menschlichen Genußmittel. Leipzig 1912. 12. 118 SS. Mark 0,60.
- Blair, A. A., Chemical Analysis of Iron. 7. edition. Philadelphia 1912. 8. 348 SS. with figures. cloth. Mark 20.
- Chemie in Einzeldarstellungen, herausgegeben von J. Schmidt. Band 3: Eisenlohr, F., Spektrochemie organischer Verbindungen. Molekularrefraktion und -dispersion. Stuttgart 1912. gr. 8. VIII u. 223 SS. mit 13 Figuren. Mark 7.
- Escales, R., Industrielle Chemie. Unter Mitarbeit von G. BRION, F. ERBAN, H. WISLICENUS u. a. Stuttgart 1912. gr. 8. X u. 573 SS. mit 21 Figuren. Mark 12.
- Esch, W., Der Gummitechniker (früher Handbuch der Gummiwaren-Fabrikanten). Band II: Spezieller Teil. Hamburg 1912. 8. 172 SS. mit 73 Figuren. Mark 5.  
Das jetzt vollständige Werk, 2 Bände, 1906—1912. 252 u. 172 SS. m. Fig. Mark 15.
- Fileti, M., Guida alla Analisi Chimica qualitativa. Torino 1912. 8. 102 pg. c. 14 tavole. Mark 3.
- Greenawalt, W. A., Hydrometallurgy of Copper Roasting; hydrometallurgical process. New York 1912. 8. 504 pg. with figures. cloth. Mark 25.
- Grobert, de, Labbé, Manoury et de Vreese, Traité de la Fabrication du Sucre de Betteraves et de Cannes. Edition au centenaire de la fabrication du sucre en France, publiée par les soins de J. Fritsch. Volume I. Paris 1912. gr. in-8. environ 700 pg. av. planches et figures.  
Prix de souscription pour l'ouvrage complet, 2 volumes. Mark 42.
- Handbuch der Analytischen Chemie. Herausgegeben von F. Peters. (14 Bände.) Heidelberg 1912. gr. 8. — Lieferung 1: SS. 1—64 (von Band II: Arsen, Antimon u. Zinn). Jede Lieferung Mark 2.  
Band I (allgemeiner Teil) erscheint nach Abschluß des besonderen Teiles (Band II—XIV).

- Hoff, J. H., van't, Meyerhoffer W., u. a.,** Untersuchungen über die Bildungs-  
verhältnisse der ozeanischen Salzablagerungen, insbesondere des Staßfurter Salz-  
lagers. Herausgegeben von **H. Precht** und **E. Cohen**. Mit Gedächtnisrede  
von **E. FISCHER**. Leipzig 1912. gr. 8. XX und 374 SS. mit 8 Tafeln und  
39 Figuren. Mark 16.
- Hollard, A.,** La Théorie des Ions et l'Electrolyse. 2. édition, refondue. Paris  
1912. 8. VII et 229 pg. av. figures. Mark 4.
- Jolles, A.,** Chemie der Fette vom physiologisch-chemischen Standpunkte. 2., ver-  
mehrte Auflage. Straßburg 1912. 8. VII u. 148 SS. Mark 4.
- Kayser, H.,** Handbuch der Spektroskopie. Band VI. Leipzig 1912. gr. 8. VI  
u. 1067 SS. mit 4 Tafeln. Mark 60.  
Das jetzt vollständige Werk, 6 Bände, 1900—1912. 808. 705. 612. 1267. 859  
u. 1073 SS. mit 11 Tafeln u. Fig. Mark 298.
- Koopal, S. A.,** Intramoleculaire Atoomverschuiving bij  $\alpha$ -Glykolen. Leiden 1911.  
gr. 8. 152 pg. mit 1 Tafel.
- Mitlacher, W.,** Die officinellen Pflanzen und Drogen. Systematische Übersicht  
über die in sämtlichen Staaten Europas, sowie in Japan und den Vereinigten  
Staaten von Amerika officinellen Pflanzen und Drogen, mit kurzen erläuternden  
Bemerkungen. Wien 1912. gr. 8. VIII u. 136 SS. Mark 6,25.
- Muller, T.,** Lois fondamentales de l'Electrochimie. 2. édition. Paris 1912. 8.  
191 pg. av. 14 figures. Mark 2.
- Onofrio, G. d',** L'industria delle Conserve Alimentari. Milano 1912. 12. XXXII  
e 646 pg. Mark 4,50.
- Pincussohn, L.,** Medizinisch-chemisches Laboratoriums-Hilfsbuch. Leipzig 1912.  
gr. 8. mit 1 Spektraltafel u. 75 Figuren. Mark 12.
- Plotnikow, A. F.,** Erforschung der photochemischen Erscheinungen. (Russisch.)  
Moskau 1912. 8. 128 SS. mit 1 Tafel u. Figuren.
- Rüdisüle, A.,** Nachweis, Bestimmung und Trennung der chemischen Elemente.  
(9 Bände.) Band I: Arsen, Antimon, Zinn, Tellur u. Selen. Bern 1912. gr. 8.  
Mark 19,20.
- Rundschau, Pharmakognostische, über das Jahr 1911.** Bericht über die im Jahre  
1911 periodisch erschienene Literatur aus dem Gebiete der Drogenkunde und  
ihrer Hilfswissenschaften, von **W. Mitlacher** u. **O. Tunmann**. Jahrgang 2.  
Wien 1912. 8. Mark 8.  
Jahrg. 1 (1910). 1911. 276 SS. Mark 8.
- Schaposchnikow, W. G.,** Allgemeine Technologie der faserigen u. zu färbenden  
Gegenstände. (Russisch.) Kiew 1912. 8. 491 SS. mit Figuren. Mark 12,50.
- Schiffner, C., und Weidig, M.,** Radioaktive Wässer in Sachsen. Teil IV, von  
**WEIDIG**. Freiberg 1912. gr. 8. SS. 217—359 mit 23 Figuren. Mark 6.  
Das jetzt vollständige Werk, 4 Teile, 1908—1912. 359 SS. mit 74 Figuren.  
Mark 14.
- Schoorl, N.,** Organische Analyse. I: Allgemeen gedeelte en Analyse der meest  
voorkomende organische Zuren, Vetstoffen, Suikers en Alkaloiden. Amsterdam  
1911. gr. 8. VIII u. 184 pg. Mark 5,80.
- Serres, E.,** La Teinture du Coton. Paris 1912. pet. in-8. X et 291 pg. av. figures.
- Svedberg, T.,** Die Existenz der Moleküle. Experimentelle Studien. Leipzig 1912.  
gr. 8. VIII u. 244 SS. mit 4 Tafeln und 76 Figuren. Mark 12.
- Weyhmann, A.,** Das lothringische Petroleumbad Walschbronn im 16. Jahrh. und  
die Anfänge der elsässischen Bitumenindustrie. Saarbrücken 1912. 8. 54 SS.  
Mark 1,20.

