

Apparate.

O. Rudolph, *Ein neues Tropfglas zum Gebrauch bei Einzel- und Massenanalysen.* Das aufhängbare Tropfglas (Fig. 26) soll hauptsächlich dazu dienen, das Fällungsmittel langsam und tropfenweise der auszufüllenden Fl. zuzusetzen. Das zur Aufnahme von 10 cem Fl. bestimmte Tropfglas kann auf den Tisch gelegt und mit der Lsg. gefüllt werden, ohne daß ein Ausfließen stattfindet. Das Austropfen beginnt, sobald das Glas aufrecht gehalten oder im Becherglas aufgehängt wird. Das Tropfglas kann durch die Firma WARMBRUNN, QUILITZ & Co. in Berlin bezogen werden. (Chem.-Ztg. 37. 427. 8/4.) JUNG.



Fig. 26.

W. N. Iwanow, *Eine neue Form von Kolben und Becherglas für die Maßanalyse.* Die neuen Kolben und Bechergläser sind für Titrationsen, bei denen Ndd. entstehen, bestimmt, wie bei der Titration von Ag u. Cl. Die Gefäße besitzen am Boden eine angeblasene Kugel in solcher Größe, daß zwischen ihr und der Gefäßwandung ein Zwischenraum von 5 mm bleibt. Der Boden ist an der Lötstelle etwas eingezogen. Der sich während der Titration bildende Ndd. tritt zwischen die Wandung, und die Kugel und sinkt zu Boden; beim Umschütteln wird er nicht wieder an die Oberfläche der Fl. herausgeschleudert. Vergleichende Verss. nach den Methoden von MOHR u. VOLHARD zeigten, daß mit diesen Gefäßen fast genau übereinstimmende Zahlen erreicht wurden, während bei Verwendung der üblichen Gefäße nach der VOLHARDSchen Methode Fehler bis zu 1% entstehen können. Die neuen Kolben und Bechergläser werden für Deutschland von der Firma C. GERHARDT, Bonn a. Rh., u. für Rußland von D. M. GLECKEL, St. Petersburg, hergestellt. (Chem.-Ztg. 37. 427. 8/4. Analyt. Lab. der TENTELEWachen Chem. Fabr. Petersburg.) JUNG.

Oct. Dony-Hénault, *Ein neues Verfahren zur elektrischen Heizung* (vgl. S. 686). Einige erläuternde Bemerkungen u. Richtigstellungen. Nicht nur Chrom, sondern auch Molybdän, Wolfram und die Legierungen dieser Metalle lassen sich im gekörnten Zustande als Heizmaterial in den neuen elektrischen Öfen verwenden. (Bull. Soc. Chim. Belgique 27. 97—98. März. [5/3.]) MEYER.

I. Möllinger, *Erhöhung der Intensität der Fettextraktion im Soxhletschen Apparat.* Um die Fettextraktion im SOXHLETschen App. intensiver zu gestalten, taucht man die Hülsen mit Einlage vor dem Gebrauch derart in eine Gelatineslg., daß sie damit bis etwa 2 cm vom Boden imprägniert werden. Dies wird nach völligem Trocknen wiederholt. Die Hülsen werden hierdurch so dauerhaft, daß sie Monate lang selbst täglichen Gebrauch gut aushalten, nötigenfalls können sie durch eine Vorextraktion von den ätherlöslichen Bestandteilen der Gelatine oder Hausenblase gereinigt werden. Es empfiehlt sich dabei, das Heberohr im SOXHLETschen App. so zu verkürzen, daß die Abheberung eintritt, sobald die Extrak-

tionsfl. die Höhe des Extraktionsgutes erreicht hat. (Chem.-Ztg. 37. 443. 10/4. [12/3.] Uerdingen a/Rh.) BLOCH.

R. v. Zeynek, *Über ein modifiziertes Hüfnersches Spektrophotometer*. Die Unterschiede gegen das übliche Instrument sind die folgenden: Durch Verwendung eines NERNST-Stiftes als Lichtquelle kann die optische Bank und das lichtdichte Gehäuse, welches nach HÜFNER den Okularteil des Spektrophotometers umgeben muß, entfallen. Durch Fixierung des Okularteils wird das Nachrücken des Kopfes bei den Ablesungen vermieden. Statt des Prismas ist ein Abklatschgitter verwendet, was die Eichung des App. erleichtert. (Ztschr. f. physiol. Ch. 84. 207—12. 4/4. [22/2.] Mediz.-chem. Inst. d. Deutschen Univ. Prag.) БУК.

Allgemeine und physikalische Chemie.

H. Armstrong und J. Vargas Eyre, *Untersuchungen über die Vorgänge in Lösungen. XXV. — Der Einfluß von Nichtelektrolyten auf die Löslichkeit. Die Natur des Auflösungs- und Fällungsvorganges*. (Vgl. S. 899.) Bei der Ausfällung eines gelösten Salzes aus seiner wss. Lsg. durch ein anderes Salz darf man sich nicht nur, wie W. NERNST es bei den schwerl. Salzen tat, auf die Wrkg. des ausfällenden Salzes beschränken, sondern muß auch die Wrkkg. des Lösungsmittels in Betracht ziehen. Um einen Einblick in diese Verhältnisse zu erhalten, wurden die Lsgg. zweier swl. Salze, $PbCl_2$ und CH_3COOAg , und eines ll., KCl , durch verschiedene Stoffe, Elektrolyte und Nichtelektrolyte ausgesalzen (s. Tabellen I.—III.).

Demnach können Elektrolyte und auch Nichtelektrolyte auf die Löslichkeit sowohl erhöhend, wie auch erniedrigend einwirken, was mit den Forderungen der Ionentheorie nicht in Einklang zu bringen ist. Wenn man die berechnete Annahme macht, daß die festen und fl. Stoffe durch Polymerisation der einfachen

I. Bleichlorid.

Fällungsmittel	Konzentration	g $PbCl_2$ in 1000 g H_2O bei 25°	D.
—	—	11,0276	1,0098
Äthylalkohol	$\frac{1}{4}$ molar	10,6609	1,0069
Glykol	$\frac{1}{4}$ „	11,0352	1,0116
Glykol	1 „	11,7035	1,0170
Acetaldehyd	$\frac{1}{4}$ „	10,7638	1,0097
Acetaldehyd	$\frac{3}{4}$ „	10,2451	1,0095
Paraldehyd	$\frac{1}{4}$ „	10,3910	1,0114
—	—	11,0210	1,0098
Paraldehyd	$\frac{1}{12}$ „	10,7185	1,0101
Glycerin	$\frac{1}{4}$ „	11,3658	1,0152
—	—	11,0321	1,0104
Propylalkohol	$\frac{1}{4}$ „	10,3266	1,0066
Propylalkohol	1 „	10,0262	0,9984
Chlorwasserstoff	$\frac{1}{4}$ „	4,2849	1,0058
Chlorwasserstoff	$\frac{1}{2}$ „	3,6833	1,0098
Methylacetanilid	$\frac{1}{5}$ „	10,6567	1,0111
Bleinitrat	$\frac{1}{4}$ „	14,2079	1,0816
Bleinitrat	$\frac{1}{10}$ „	11,6515	1,0383
Bleinitrat	$\frac{1}{50}$ „	10,7144	1,0170
Bleinitrat	$\frac{1}{100}$ „	11,1192	1,0118

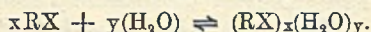
II. Silberacetat.

—	—	10,2350	1,0081
Glykol	1 molar	9,0145	1,0154
Glycerin	1 „	9,5420	1,0277
Propylalkohol	1 „	8,5795	0,9981
Paraldehyd	1/12 „	9,1015	1,0084
—	—	11,1780	1,0085
Isobutylalkohol	3/4 „	8,1080	0,9996
Propylalkohol	1/4 „	10,1335	1,0059
Glykol	1/4 „	11,1570	1,0099
—	—	10,4250	—
Acetaldehyd	1/4 „	10,3361	—
Paraldehyd	1/4 „	9,5478	—

III. Kaliumchlorid.

—	—	367,700	1,1820
Acetaldehyd	1/4 molar	375,119	1,1791
Paraldehyd	1/12 „	363,051	1,1786
Glykol	1/4 „	365,134	1,1802
Glykol	1 „	359,100	1,1762
Glycerin	1/4 „	366,700	1,1830
Mannit	1/4 „	367,455	1,1903
Mannit	3/14 „	368,000	1,1884

Moleküle entstanden sind, so muß die Auflösung als ein Depolymerisationsvorgang nicht nur des zu lösenden Stoffes, sondern auch des Lösungsmittels betrachtet werden. Nach den früheren Unterss. besteht im W. ein Gleichgewicht zwischen den einfachen Hydronmolekeln H_2O u. ihrem Polymerisationsprod., das durch Auflösen neutraler Stoffe zu Gunsten der aktiven Hydronmolekeln verschoben wird. Der Auflösungs Vorgang selbst eines Salzes RX besteht zuerst in einer Depolymerisierung $(RX)_n \rightleftharpoons nRX$ und in einer folgenden Hydratisierung:



Die Beeinflussung der Löslichkeit durch einen dritten Stoff hängt nun in erster Linie davon ab, nach welcher Richtung dieser Stoff das Gleichgewicht im Wasser verschiebt, wie sich also die Hydronkonzentration ändert. (Proc. Royal Soc. London 88. [Serie A.] 234—45. 31/3. [1/1.—13/2.*]) MEYER.

E. E. Walker, *Untersuchungen über die Vorgänge in Lösungen. XXVI. Die Verschiebung der Gleichgewichtes in Fructoselösungen durch Salze und Nichtelektrolyte.* (Siehe vorsteh. Ref.) In den Lsgg. der Fructose besteht ein Gleichgewicht zwischen zwei Stereoisomeren, das von der Temp., Konz. und Anwesenheit fremder Stoffe abhängig ist. Bemerkenswert ist die außerordentlich starke Temperaturabhängigkeit dieser Gleichgewichte, die sich an der starken Veränderung der spezifischen Drehung der Lsgg. mit der Temp. zu erkennen gibt und die auf eine Verschiebung der Gleichgewichtsverhältnisse der beiden Isomeren zurückzuführen ist. Die eine Form ist wahrscheinlich rechtsdrehend, nämlich die Fructodextrose, während die andere Form, die Fructolävulose, viel stärker linksdrehend ist. Die Einstellung des Gleichgewichtes zwischen diesen beiden Isomeren kann man durch Änderung der spezifischen Drehung verfolgen, und zwar verläuft die *Mutarotation* sowohl in wss. wie in alkoh. Lsg. *monomolekular*. Man erhält dieselben Geschwindigkeitskonstanten für die Mutarotation frisch dargestellter oder erst abgekühlter oder erst erwärmter Lsgg. Bei Alkoholzusatz wird die Konstante aber stark herab-

gedrückt. Die Verschiebung des Gleichgewichtes zwischen den beiden Isomeren auf Zusatz von anderen Stoffen ergibt sich aus folgender Tabelle. Sämtliche Lsgg., mit Ausnahme der ersten, sowie der NaCl- und KCl-haltigen, die nur ein Mol.-Gew. Fructose enthielten, waren 2-molar an Fructose.

Hinzugefügter Stoff	Molekulares Verhältnis auf 100 Mol. Wasser	$[\alpha]^{25}_{\text{Hg}}$	Hinzugefügter Stoff	Molekulares Verhältnis auf 100 Mol. Wasser	$[\alpha]^{25}_{\text{Hg}}$
Fructose allein	1,00	-105,02°	Methylalkohol.	8,48	-102,93°
" "	2,00	-106,30°	Äthylalkohol .	5,00	-102,06°
Natriumchlorid	2,00	-108,77°	Propylalkohol .	5,00	-100,60°
Kaliumchlorid .	2,00	-109,12°	i-Propylalkohol	1,50	-103,95°
Rohrzucker . .	0,788	-108,26°	Amylalkohol		
Phenol . . .	1,53	-107,17°	(Fuselöl) . .	0,37	-105,62°
			Allylalkohol .	5,44	-102,16°
			Methylal . . .	1,22	-105,26°
			Paraldehyd . .	0,89	-105,13°

Die zweite Gruppe dieser Stoffe, die Alkohole, Methylal und Paraldehyd, begünstigen also die B. der Fructodextrose, während die erste Gruppe das Gleichgewicht zugunsten der Fructolävulose verschiebt. Auf Grund der früheren Unterss. darf man wohl behaupten, daß die Alkohole, die das Fructosegleichgewicht nach derselben Richtung in Temperatursteigerung verschiebt, einen dissoziierenden und „dehydratisierenden“ Einfluß ausübt. Die Wrkg. der Salze ist vielleicht auf die B. von chemischen Verbb. zwischen dem Zucker und diesen Salzen zurückzuführen. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 88. 246—52. 31/3. [1/1.—13/2.*]) MEYER.

L. Gay, *Das Ausdehnungsbestreben der normalen Flüssigkeiten*. Für das Ausdehnungsbestreben π einer normalen Fl. war früher (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 722—24; C. 1911. II. 1764) die Beziehung:

$$\lg \pi = \lg \frac{R \cdot T}{v-b} + \frac{b}{v-b} - \frac{A \cdot l + P \cdot V - RT}{RT}$$

abgeleitet worden, wo P der Druck ist, der auf der Fl. lastet, l die molekulare Verdampfungswärme und A das mechanische Wärmeäquivalent. Diese Gleichung wurde, wie früher für Benzol, zur Berechnung von b beim *Monochlorbenzol* benutzt, und zwar hat b zwischen 0 und 120° einen genügend konstanten Wert, der zwischen 83,58 u. 82,67 schwankt. Der innere Druck K nimmt ab von 1371 Atm. auf 1059 Atm. Beim *Isopentan* liegt b zwischen -30 und 40° zwischen 83,32 u. 82,72, während K von 806 auf 682,5 Atm. fällt. Beim *Diisopropyl*, zwischen -10 und 70°, liegt b zwischen 98,015 und 96,73, K fällt von 795 auf 642,5 Atm. Beim *Cyclohexan* endlich, zwischen 10 u. 100°, liegt b zwischen 83,47 u. 82,42, K sinkt von 996,5 auf 807 Atm. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1015—17. [31/3.*])

MEYER.

J. Boussinesq, *Über die Existenz einer Oberflächenviscosität in der dünnen Übergangsschicht, die eine Flüssigkeit von einem anstoßenden Fluidum trennt*. In den Berührungsschichten zweier Phasen, die sich als Oberflächenschichten durch besondere Eigenschaften auszeichnen, muß auch die Viscosität etwas geändert sein, was z. B. zum Ausdruck kommt, wenn sehr kleine Quecksilbertröpfchen durch sehr viscoses Ricinusöl hindurchfallen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 983—89. [31/3.*])

MEYER.

J. Boussinesq, *Anwendung der Gleichungen der Oberflächenviscosität auf die Oberfläche eines kugelförmigen Flüssigkeitstropfens, der langsam mit gleichförmiger Bewegung in einer unbegrenzten ruhenden Flüssigkeit von geringem spezifischen Gewichte fällt.* (Vgl. vorst. Ref.) Theoretische Betrachtungen, die sich einer kurzen Wiedergabe entziehen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1035—40. 7/4.*) MEYER.

K. Landsteiner, *Zur Frage der Spezifität der Immunreaktionen und ihrer kolloidchemischen Erklärbarkeit.* MICHAELIS u. DAVIDSOHN (S. 312) sind auf Grund ihrer Verss. zu der Anschauung gekommen, daß das Wesen der spezifischen Fällungsreaktionen durch kolloidchemische, insbesondere elektrochemische Betrachtungsweise nicht erklärt werden könne. Hiergegen hat schon WO. OSTWALD (S. 768) verschiedene Einwände erhoben. Vf., der jene von MICHAELIS u. DAVIDSOHN bekämpfte Theorie zuerst aufgestellt hat, sucht sie nun weiterhin zu stützen, bezw. die Schlußfolgerungen jener beiden Autoren zu widerlegen. MICHAELIS und DAVIDSOHN haben gegen die elektrochemische Hypothese den Einwand ins Feld geführt, daß Antigene und Antikörper auch bei solchen H-Ionenkonzentrationen miteinander reagieren, bei denen die reagierenden Stoffe gleiche Ladung haben. Demgegenüber ist an die Möglichkeit einer Umladung bei der Rk. zu erinnern, wie sich denn z. B. Eiweiß bei neutraler Rk. sowohl mit positiven wie mit negativen Ionen verbinden kann. Die Färbbarkeit des Eiweiß mit sauren wie mit basischen Farbstoffen bei ganz verschiedenen H-Ionenkonzentrationen ist ein Beweis hierfür. MICHAELIS und DAVIDSOHN führen weiterhin an, daß die spezifischen Fällungen fast gar nicht von der H-Ionenkonzentration abhängen, während die von ihnen studierte unspezifische Ausflockung von Albumin oder Casein durch Nucleinsäure vom isoelektrischen Punkt dieser Substanzen abhängig ist. Die Allgemeingültigkeit dieser Erscheinung für alle nicht spezifischen Fällungen ist nach Ansicht des Vfs. durch jenen einen Vers. nicht erwiesen.

Im Anschluß an diese Ausführungen werden einige Experimente angeführt, welche zeigen sollen, daß die spezifischen Eigenschaften immunchemischer Substrate mit elektrochemischen Unterschieden verknüpft sind. *Verschiedene Arten von Blutkörperchen verhalten sich nämlich gegen SS. verschieden.* Diese Tatsache, die vom Vf. schon früher (Münch. med. Wchschr. 1904) erwiesen wurde, wird nach einer von MICHAELIS angegebenen Methode (Ztschr. f. Immunitätsforsch. 12. 268) neu geprüft und bestätigt. Bemerkenswert ist, daß die Ähnlichkeit, bezw. Verschiedenheit im Verhalten verschiedener Blutarten gegenüber SS. parallel geht mit dem immunchemischen Verhalten. Die Verss. zeigen jedenfalls, daß elektrochemische Rkk. artspezifische Unterschiede erkennen lassen. Einige Angaben über das verschiedene Verhalten verschiedener Serumarten gegenüber Eiweißfällungsmitteln bestätigen jene Annahme. (Biochem. Ztschr. 50. 176—84. 11/4. [1/3.])

RIESSER.

P. von Weimarn, *Über ein Grundgesetz der Dispersoidologie.* Das Gesetz besagt, daß: „Eine jede Substanz strebt mit allen für sie möglichen Mitteln nach Verringerung ihrer freien Oberflächenenergie“. Dieser Grundsatz stellt einen speziellen Fall des Gesetzes vom Streben nach einem Minimum an freien Energien verschiedener Art dar. Die Anwendung dieses Gesetzes diskutiert Vf. an drei Beispielen: 1. Der Umwandlung einer festen Substanz bei der Zerkleinerung in instabile krystallinische Modifikationen und in den fl. Zustand. Hierher gehört z. B. die Umwandlung von grauem metallischen Selen in rotes durch mechanische Zerkleinerung und die Darst. von kolloidalen Lsgg. des Selens gleichfalls durch Zerkleinerung, sowie umgekehrt die Darst. von rotem krystallinischen Selen aus der kolloidalen Lsg. Hierher gehört auch die Umwandlung des roten (monoklinen) Quecksilberoxyds in das gelbe (tetragonale) durch Verreiben.

Auf graphischem Wege läßt sich zeigen, daß unter dem Einfluß starker Zerkleinerung der Stoffe *polymorphe Umwandlungen* eintreten müssen. — 2. Der leichteren Abspaltung des in Krystallhydraten gebundenen W. bei ihrer Zerkleinerung. Das sehr stabile Krystallhydrat $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ gibt in hoch dispersem Zustande sehr leicht sein W. ab. In echten Lsgg. können nur sehr hoch disperse Substanzteilchen sich befinden. Auch gelangt der Vf. zu dem wichtigen Schluß, daß in Lsgg. keine (mit Ausnahme des Gebietes sehr niedriger Temp.) chemisch stabilen, den Krystallhydraten ähnliche Hydrate existieren können. — 3. Der *elektrolytischen Dissoziation*. Hiernach erscheint der Zerfall in Ionen als eine natürliche Folge des oben erwähnten Gesetzes, nach welchem die Substanz einer übermäßigen Ansammlung von freier Oberflächenenergie entgegenwirkt. Ist eine Lsg. genügend schwach, so kann ein größerer Teil der Solvateilchen nicht durch Kondensation seine freie Oberflächenenergie vermindern; deshalb haben die Solvateilchen, wenn nur das Lösungsmittel ein Dielektrikum darstellt, noch ein Mittel zur Verringerung der freien Oberflächenenergie, nämlich den Zerfall in Ionen, welcher um so leichter erfolgt, je größer die DE. des Mittels ist. Die Abnahme der elektrolytischen Dissoziation mit zunehmender Konzentration erfolgt nach dem Grundgesetz der Dispersoidologie aus dem Grunde, weil mit zunehmender Konzentration ein immer größerer Teil von Solvaten, durch Kondensation, seine freie Oberflächenenergie verringern kann.

Es ist bequemer, das oben formulierte Grundgesetz der Dispersoidologie in zwei besondere Gesetze zu teilen: „1. Bei der physiko-chemischen oder mechanischen Zerkleinerung eines Stoffes erhält man disperse Systeme mit steigendem Instabilitätsgrade, die das Bestreben haben, durch Verdampfung, Umkrystallisation und dem ähnliche Prozesse ihren Dispersitätsgrad zu verringern. — 2. Bei der physiko-chemischen oder mechanischen Zerkleinerung eines Stoffes bemüht sich letzterer mit allen ihm zu Gebote stehenden Mitteln, sich in eine Modifikation oder einen Zustand umzuwandeln, welcher über einen geringen Vorrat an Oberflächenenergie verfügt; diese Modifikationen und Zustände besitzen eine kleinere Oberflächenspannung und auch in der überwiegenden Mehrheit der Fälle eine geringere Dichte.“ An dem Beispiel des Selen diskutiert Vf. diese beiden Gesetze ausführlicher. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 12. 124—27. März. [12/2.] St. Petersburg. Berginstitut.) FISCHER.

A. Rakowski, *Zur Kenntnis der Adsorption. VI. Adsorption durch Stärke in gemischten Lösungen.* (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 12. 128—30. — C. 1913. I. 1384.) FISCHER.

W. B. Bousfield, *Ionengrößen in Beziehung zur Molekularphysik, zusammen mit einem neuen Gesetze über die Bildungswärmen fester und flüssiger Stoffe und von Ionen.* Ebenso wie früher (Proc. Royal Soc. London 77. Serie A. 377—84; C. 1906. I. 1814) die Volumina und D.D. von KCl und NaCl in Beziehung zu den Leitfähigkeiten und Viscositäten ihrer Lsgg. untersucht worden waren, wird jetzt das *Lithiumchlorid* untersucht. Vorher wird eine *Beziehung der Verbindungswärme und der Volumänderung* bei der B. einer Verb. aufgestellt. Die Wärmetönung, welche die B. einer Verb. im fl. oder festen Zustande aus elektropositiven und elektronegativen Elementen oder Radikalen begleitet, ist sehr angenähert gleich der Summe gewisser thermischer Konstanten H_1 und H_2 , der beiden Elemente oder Radikale und der Größe $0,875 \cdot \delta V$, wo δV die Änderung des Atomvolumens ist, die durch die Verb. verursacht wird. Diese Beziehung $\Sigma = H_1 + H_2 + 0,875 \cdot \delta V$ wird an einer größeren Reihe von Salzen ein- u. zweiwertiger Metalle angenähert bestätigt und führt den Vf. zu der Annahme, daß die innere Energie eines Atoms

als die Summe der kinetischen Energie der das Atom bildenden Korpuskeln und der potentiellen Energie infolge ihrer aufeinander einwirkenden Anziehungskräfte zu betrachten ist. Dann stellt die Wärmekomponente $0,875 \delta V$ die Änderung der inneren Energie der Atome infolge der Volumänderung bei der Verb. dar.

Die Berechnung der Ionisierungswärme ist etwas verwickelter, da einerseits die Volumkontraktion bei der Ionenbildung größer ist, als wenn sich die nicht-dissoziierte Verb. bildet, und da andererseits die Ionen sich hydratisieren, wobei das Hydratationswasser ebenfalls eine Volumänderung erleidet. Es ergibt sich für die Ionisierungswärme der Ausdruck: $\sum 0,875 \cdot \delta V + \sum H + 1,3 n - 29$, wo n die Anzahl der Wassermoleküle ist, die mit dem gelösten Stoff verbunden sind, H sind die oben erwähnten thermischen Konstanten u. δV die Volumänderungen der verschiedenen Komponenten. Für Verdünnungswärmen F nimmt dieser Ausdruck die einfache Form $F = 0,875 \cdot \delta V + n \cdot H_w$ an, der an der Rk. $H_2SO_4 + n H_2O$ angenähert bestätigt werden konnte.

Es werden dann die Dichten und Viscositäten η von Lithiumchloridlsgg verschiedener Konzentration bei 18° gemessen und das Lösungsvolumen V_s des LiCl berechnet:

Normalität der Lsg.	D.	V_s	η
1	1,022 92	0,4294	1,1497
$\frac{1}{2}$	1,011 00	0,4190	1,0761
$\frac{1}{4}$	1,004 94	0,4087	1,0392
$\frac{1}{8}$	1,001 84	0,4011	1,0207
$\frac{1}{16}$	1,000 265	0,396	1,0116
$\frac{1}{32}$	0,999 47	0,3926	1,0071
$\frac{1}{64}$	0,999 09	—	1,0045

In derselben Weise wie früher werden die Beziehungen zwischen Lösungsvolumen V_s und Ionenvolumen J_s errechnet. Es ist, auf molekulare Mengen bezogen für KCl: $V_s = 30,44 - 0,560 \cdot J_s$; für NaCl: $V_s = 21,33 - 0,383 \cdot J_s$ und für LiCl: $V_s = 21,72 - 0,1739 \cdot J_s$.

Die schon früher vom Vf. vermutete Beziehung zwischen der molekularen Gefrierpunktsdepression D und dem Ionenvolumen läßt sich durch die empirische Gleichung: $\frac{1}{D} = p - q \cdot N(J_s - K)$ wiedergeben, wo N die Anzahl Grammmoleküle des gelösten Stoffes auf 1000 g W. sind, J_s das Ionenvolumen, K das Volumen des Ionenkernes und p und q Konstante. Diese Gleichung wird an dem vorhandenen Versuchsmaterial geprüft und eingehend diskutiert.

Zum Schluß wird das Ionenvolumen des KCl, NaCl und LiCl bei unendlicher Verdünnung und die Anzahl der angelagerten Wassermoleküle berechnet, die sich entsprechend zu 11, 16 und 24 ergibt. (Proc. Royal Soc. London 88. Serie A. 147—69. 31/3. 1913. [18/10.—21/11. 1912.*])

MEYER.

Henri-Jacques Proumen, Über die Ionisation, welche die Flammengase begleitet. Es hatte sich früher (Bull. Soc. Chim. Belgique 24. 209; C. 1910. II. 538) ergeben, daß die Ionen, welche sich bei der Verbrennung einer Kerze bilden, zu ihrer Wiedervereinigung eine gewisse Zeit brauchen und erhebliche Zeit im Ionenzustande zu verharren vermögen, selbst wenn sie im langsamen Strome durch längere Röhren und durch Watte hindurchgeführt werden. Diese Verss. werden fortgesetzt, indem die Flammengase einer Kerze in eine 5-Literflasche geführt, hier bestimmte Zeit sich selbst überlassen und dann durch einen aufgeladenen Kondensator geführt werden, dessen Potentialänderung unter dem Einflusse der Ionen des

hindurchgeführten Gases durch ein DOLEZALEKSches Elektrometer gemessen wird. Es ergab sich, daß die Flammengase der Kerze selbst nach mehrstündigem Verweilen im Glasrezipienten noch eine *remanente Ionisation* besitzen, die entweder noch von der ursprünglichen Ionisation herrührt oder auf das Auftreten von Ionen zurückzuführen ist, die allmählich durch eine Zustandsänderung des Gases gebildet werden. Diese remanente Ionisation verrät sich durch das Auftreten von *Sättigungskurven*. Die bei den Verss. gesammelten Gase zeigten bei den ausgeführten Verss. einen geringen Überschuß von negativen Ladungen. Die Gasionen sind wenig beweglich. Die Annahme der allmählichen B. größerer Ionen aus den Verbrennungsgasen in der Atmosphäre vermag einer Erklärung der Häufigkeit von Regenfällen in besonders industriereichen Gegenden zu geben. Auch nach vulkanischen Ausbrüchen und selbst nach Schlachten tritt Regen häufiger auf, weil die entstehenden Dämpfe und Gase Gasionen bilden, die dann als Kondensationskerze dienen. (Bull. Soc. Chim. Belgique 27. 80—90. März. [1/2.] SOLVAY-Inst. Lab. f. physik. Chem. Brüssel.) MEYER.

H. v. Dechend, *Die Kanalstrahlen und ihre Bedeutung für die Erforschung der Konstitution der Materie*. Vf. gibt einen Überblick über die Forschungen von GOLDSTEIN, THOMSON, WIEN etc. auf dem Gebiete der *Kanalstrahlen*; insbesondere wird die von THOMSON erschlossene Anwendung der Kanalstrahlenforschung auf die analytische Chemie besprochen. (Die Naturwissenschaften 1. 181—84. 21/2. Freiburg i. B.) BUGGE.

Lüppo-Cramer, *Neue Untersuchungen zur Theorie der photographischen Vorgänge*. (Vgl. S. 679.) Die Struktur des entwickelten Bildes bei der Hydraentw. deutet darauf hin, daß bei dieser kurzen Exposition und Entw. sich nur einzelne AgBr-Körner, diese aber tiefgreifend schwärzen. Vf. hebt die Folgen, die sich aus der inhomogenen Struktur der photographischen Platte für die Entstehung des latenten Bildes u. für die Entw. ergeben, hervor. Die Beobachtungen über Entw. latenter Bilder durch NH_3 werden ergänzt. (Photograph. Korrespondenz 1913. 17—21. Januar. 65—76. Februar. 135—38. März. Frankfurt a. M. Wissenschaftl. Lab. der Dr. C. SCHLEUSZNERschen Aktiengesellschaft.) BYK.

Anorganische Chemie.

R. Glauser, *Über Selenoxybromid (SeOBr_2)*. Bei Destillationsverss. von Selenoxychlorid, SeOCl_2 , mit NaBr bei geringem Unterdruck entstand in der Vorlage eine dunkelbraune Fl., die beim Abkühlen auf Zimmertemp. erstarrte und sich identisch erwies mit dem Reaktionsprodukt, das SCHNEIDER (POGG. Ann. 129. 459) beim Erstarren des leicht erwärmten flüssigen Gemisches gleicher Moleküle SeBr_4 u. SeO_2 erhalten hat. Der von SCHNEIDER nicht näher untersuchte Körper ist nach Analysen des Vfs. des *Selenoxybromid*, SeOBr_2 . Selenoxybromid wird von Schwefelkohlenstoff, Kohlenstofftetrachlorid, Tetrachloräthan leicht zu einer braungelben bis braunen Fl. gel., aus der beim Eindampfen lange Krystalle von gelblicher Farbe ausfallen, die zwischen 30 und 40° zu einer dunkelgelben Fl. schmelzen. SeOBr_2 ist teilweise unzersetzt destillierbar, zerfließt an feuchter Luft, wird von konz. H_2SO_4 leicht gel. Die klare Lsg. gibt auf Zusatz von wenig H_2O eine intensiv hellgelbe Fällung, die sich auf Zusatz von mehr H_2O wieder löst. (Ztschr. f. anorg. Ch. 80. 277—79. 8/4. [28/2.] Priv.-Lab. des Vfs. Dornach, Schweiz.) JUNG.

W. Plotnikow und W. Rokotjan, *Die elektrische Leitfähigkeit von Jod in Brom*. Die Zugabe von geringen Mengen Jod zu Brom bewirkt keine bemerkbare Vergrößerung der Leitfähigkeit, und erst bei einem Gehalt von 12% Jod steigt die Leitfähigkeit beträchtlich. Die Leitfähigkeit frisch bereiteter Lsgg. bleibt während mehrerer Stunden konstant und steigt dann in 24 Stdn. um ca. 5%. Die Bestst. können nur bis zu einer Konzentration von 45% Jod ausgeführt werden, denn bei diesem Gehalt und 25° ist die Lsg. gesättigt. Die *spezifische Leitfähigkeit* steigt mit der Konzentration. Die für die Berechnung der molekularen Leitfähigkeit erforderlichen Werte der D.D. der Lsg. ergaben:

D. ²⁵ ₁₆	3,08	3,210	3,450	3,596
% J	0	9	32,5	44,4

Für die zwischenliegenden Konzentrationen sind die D.D. durch Extrapolation ermittelt worden. Für die *molekularen Leitfähigkeiten* bei 25° sind die folgenden Werte erhalten worden (φ das Volumen eines g-Mol. Lsg. in ccn):

φ	307	266	240	173	147	134	128	118	115	101	80
10000 μ	0,287	2,44	3,89	7,92	14,46	18,33	21,53	31,9	36,23	47,7	100,8

Bei Erhöhung der Temp. wird die Leitfähigkeit kleiner. Der Temperaturkoeffizient verändert sich mit der Konzentration. Die Leitfähigkeit verd. Lsgg. verändert sich stärker mit der Temp. als diejenige konzentrierterer Lsgg. Bei 40,6° sind folgende Werte der spezifischen Leitfähigkeit $R \cdot 10^6$ erhalten worden: 47,34% J, $K \cdot 10^6$ 142,4; 54,93% J, $K \cdot 10^6$ 192,6; 59,48% J, $R \cdot 10^6$ 235,0. Zur Erklärung der Leitfähigkeit ist das Natürlichste, anzunehmen, daß die sich in der Lsg. bildenden JBr und JBr_3 in Ionen zerfallen. Die bemerkbare Leitfähigkeit der Lsgg. von Jod in Brom steht im Widerspruch zu der Hypothese, nach welcher dieselbe durch den hohen Wert der DE. des Lösungsmittels bedingt wird. Der Vergleich der Lsgg. von Jod in Brom mit denjenigen von KBr in Brom, welche den Strom nicht leiten, zeigt die Unhaltbarkeit der Hypothese, nach welcher die Elektrolyte in „gute“ oder „typische“, wie KBr, und schlechte eingeteilt werden. Die elektrische Leitfähigkeit wird bedingt durch die elektrochemische Gegenseitigkeit des gel. Stoffes und des Lösungsmittels. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 193—99. 20/3. Kiew. Polytechn. Inst. Physik.-Chem. Lab.)

FISCHER.

J. Chaudier, *Magnetische Drehung der Polarisationssebene beim flüssigen Stickstoff und Sauerstoff*. Beim fl. Sauerstoff u. Stickstoff ist die magnetische Drehung der Polarisationssebene im gelben Natriumlichte proportional der Intensität des Magnetfeldes u. der Dicke der durchstrahlten Schicht. Das magnetische Drehungsvermögen für die D-Linie und bei 18° ist beim Stickstoff $\rho = 0,415 \cdot 10^{-2}$, beim Sauerstoff $\rho = 0,782 \cdot 10^{-2}$, während es unter denselben Verhältnissen beim Schwefel-

λ in $\mu\mu$	626	610	589	578	546	501	436
$\frac{(\lambda_D)^2}{\lambda}$	0,885	0,932	1	1,038	1,164	1,340	1,825
$N_2 \frac{\rho}{\rho_D}$	0,871	0,935	1	1,043	1,172	1,355	1,860
$O_2 \frac{\rho}{\rho_D}$	0,897	0,948	1	1,062	1,103	1,118	1,319
$CS_2 \frac{\rho}{\rho_D}$	0,863	—	1	1,170	1,221	—	2,190
$CH_2Cl \frac{\rho}{\rho_D}$	0,90	—	1	—	1,17	—	1,90

kohlenstoff $4,2 \cdot 10^{-2}$ beträgt. Die magnetische Rotationsdispersion ergibt sich aus der Tabelle auf S. 1809. Demnach besitzt der Sauerstoff eine schwache magnetische Rotationsdispersion. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1008—10. [31/3.*])
MEYER.

Gregory Paul Baxter und Charles James Moore, *Eine Revision des Atomgewichtes von Phosphor*. III. Mitteilung. *Die Analyse von Phosphortrichlorid*. (Ztschr. f. anorg. Ch. 80. 185—200. April. — C. 1913. I. 503.)
STEINHORST.

J. Habermann, *Beiträge zur Kenntnis der Hygroskopizität der Salze*. Als vorläufige Mitteilung berichtet der Vf. anlässlich der Veröffentlichung von SCHUYTEN (Bull. Soc. Chim. Belgique 26. 262; C. 1912. II. 482) über seine Unterss. über die Chloride und Nitrate der Alkalimetalle und Erdalkalien. Der vom Vf. benutzten Methode liegt der Gedanke zugrunde, daß der relative Feuchtigkeitsgehalt der Luft den größten Einfluß auf die Hygroskopizität der Salze ausüben müsse. Um Luft von verschiedenem, aber bei Zimmertemp. beliebig lange konstant bleibendem Feuchtigkeitsgehalt zu erzeugen, haben sich Salzlsgg. als geeignetstes Mittel erwiesen. (Ztschr. f. anal. Ch. 52. 303—4. 15/3. [Januar.] Brünn.)
JUNG.

F. Sseliwanow, *Zur Frage der Hydrate des Calciumoxyds und dessen Molekularverbindungen*. II. (Vgl. S. 778.) Durch Ausfrierenlassen einer bei Zimmertemp. gesättigten Lsg. von Ca(OH)_2 bei -4 bis -6° gelang es dem Vf., übersättigte Lsgg. des Calciumhydroxyds darzustellen, welche im Maximum $0,260$ — $0,264$ g CaO in 100 cem enthielten. Die übersättigten Lsgg. sind dem Erwärmen gegenüber sehr empfindlich, schon bei Zimmertemp. scheiden sie Krystalle des Hydrats Ca(OH)_2 aus. Auffallend ist, daß die übersättigten Lsgg. des Hydrats beim Rühren bedeutend stabiler sind, als wenn sie sich in Ruhe befinden. Bei 0° sind die Lsgg. mehrere Tage haltbar, auch bei dem maximalen Gehalt von $0,26$ g in 100 cem. Die Krystalle des Hydrats $2\text{Ca(OH)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und Ca(OH)_2 üben keine auslösende Wrkg. auf die übersättigten Lsgg. des Calciumhydrats aus; ähnlich ist auch die Wrkg. des amorphen Ca(OH)_2 . Hierin zeigt sich eine gewisse Ähnlichkeit mit den übersättigten Lsgg. des Gipses, in dessen übersättigten Lsgg. die Krystalle von $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ nur langsam wachsen. In den Lsgg. des Gipses befindet sich hauptsächlich das Halbhydrat $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, welches nur langsam W. addiert und in Gips übergeht. Eine analoge Erklärung für das Verhalten der übersättigten Lsgg. des Calciumhydroxyds zu geben, stößt auf Bedenken, da die höheren Hydrate des Ca(OH)_2 sehr labil sind u. äußerst leicht ihr W. verlieren. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 252—57. 20/3.)
FISCHER.

F. Sseliwanow, *Zur Frage der Hydrate des Calciumhydroxyds und dessen Molekularverbindungen*. III. (Vgl. vorst. Ref.) Werden die übersättigten Lsgg. des Calciumhydroxyds bei niedriger Temp. sich selbst überlassen, so bilden sich an den Wänden des Gefäßes bis 2 — $2\frac{1}{2}$ mm große Krystalle. Dieselben bilden Kombinationen eines sechseckigen Prismas mit der Basis mit einer Spaltbarkeit senkrecht zur Hauptachse. Um größere Mengen der Krystalle zu erhalten, wurden größere Mengen Kalkwasser bei vermindertem Druck (28 — 30 mm) unter Durchleiten von CO_2 -freier Luft eingedampft. Die Analysen ergaben die Zus. Ca(OH)_2 . Die Löslichkeit des krystallinischen Hydrats Ca(OH)_2 ist kleiner als diejenige des amorphen. Bei $11\frac{1}{2}^\circ$ lösen sich in 100 cem der Lsg. $0,127$ g des amorphen und $0,113$ g des krystallinischen Hydrats als CaO. In 5%ig. Zuckerlsg. lösen sich $0,147$ g in 100 cem des amorphen und $0,137$ g des krystallinischen Hydrats.

Beim Gefrieren und nachherigen langsamen Auftauen einer übersättigten Lsg. des Calciumhydrats scheiden sich am Boden des Gefäßes kleine, rhombische Kry-

stalle aus, deren Analysen auf die Zus. $2Ca(OH)_2 \cdot H_2O$, also diejenige eines *Halbhydrats*, zu schließen gestatten. Die Krystalle zerfallen leicht bei etwas erhöhter Temp. in das amorphe Hydrat und eine kleine Menge hexagonaler Krystalle des $Ca(OH)_2$; bei 0° sind die Krystalle verhältnismäßig beständig. Die *Löslichkeit* des Halbhydrats bei 0° ist geringer als diejenige des amorphen und krystallinischen $Ca(OH)_2$ u. beträgt 0,0971 g in 100 ccm Lsg. (als CaO). (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 257—66. 20/3.)

FISCHER.

Barre, Verbindungen des Cerchlorids mit Ammoniakgas. Vf. hat fl. NH_3 -Gas auf $CeCl_3$ einwirken lassen und die Zersetzungsdrucke der resultierenden Verb. bestimmt. Es ergab sich aus diesen Drucken, daß sich das $CeCl_3$ mit 20, 12, 8, 4 und 2 Mol. NH_3 zu weißen Pulvern vereinigt, welche durch W. zers. werden. Die beobachteten Zersetzungsdrucke waren folgende.

$CeCl_3 \cdot 20NH_3$		$CeCl_3 \cdot 12NH_3$		$CeCl_3 \cdot 8NH_3$		$CeCl_3 \cdot 4NH_3$		$CeCl_3 \cdot 2NH_3$	
Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck
-69°	66 mm	-30°	328 mm	0°	262 mm	50°	224 mm	90°	414 mm
-40°	558 "	-18°	635 "	$9,5^\circ$	497 "	60°	490 "	100°	828 "
-35°	678 "	-15°	710 "	19°	800 "	65°	652 "	105°	1211 "
-26°	960 "	-11°	882 "	27°	1080 "	$70,5^\circ$	919 "		
$-16,5^\circ$	1524 "	0°	1572 "	30°	1305 "	75°	1288 "		
0°	3148 "								

(C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1017—19. [31/3.*])

DÜSTERBEHN.

A. Duffour, Eine neue Form des Kaliumdichromats. Vf. erhielt die bis jetzt noch nicht dargestellten meßbaren monoklinen Krystalle des Kaliumdichromats, indem er zu neutralem chromsauren Kalium in beträchtlichem Überschuße Aluminiumsulfat zufügte. $Al_2(SO_4)_3 + 6K_2CrO_4 + 3H_2O \rightleftharpoons 3K_2Cr_2O_7 + 3K_2SO_4 + 2Al(OH)_3$. Aus der h. konz. und dann filtrierten Lsg. fielen beim Abkühlen gleichzeitig die gewöhnlichen triklinen u. spärliche kleine monokline Krystalle aus. Letztere waren gut meßbar (1,0167 : 1 : 1,7716, $\beta = 91^\circ 55'$), ähnelten denen des Ammoniumsulfates u. erwiesen den Isomorphismus des K-, Rb- u. NH_4 -Salzes in der monoklinen Form. Optisch stimmt das monokline Kaliumsalz vollständig mit dem Ammoniumsulfat überein. Vf. hält ersteres für eine labile Form im falschen Gleichgewicht. Seine Krystalle lösen sich nämlich bei $12,5^\circ$ in der gesättigten Lsg. trikliner Krystalle in weniger als 20 Stunden, während in derselben Lsg. triklone Krystalle unverändert bleiben, auch scheiden sich monokline Krystalle nur anfänglich aus, schließlich zerfallen sie beim Erwärmen und verhalten sich dann ganz wie triklone. Die letztere Umwandlung tritt bei 40° , aber auch bei 150° ein und ist bei 170° abgeschlossen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1022—24. [31/3.*])

ETZOLD.

Gregory Paul Baxter und Charles Buglas Hoover, Eine Revision des Atomgewichtes von Eisen. V. Mitteilung. Die Analyse von *Eisenoxyd*. (Ztschr. f. anorg. Ch. 80. 201—17. April. — C. 1913. I. 504.)

STEINHORST.

Bertram Lambert, Eine elektrolytische Theorie des Prozesses des Rostens von Eisen. (Chem. News 107. 184—86. [18/4.] — C. 1913. I. 504.)

STEINHORST.

Kôtarô Honda und Hiromu Takagi, Über die Suszeptibilität des Eisens, Stahles, Nickels und Kobalts bei höheren Temperaturen. (Vgl. S. 886.) Vf. untersuchten Eisen „Kahlbaum“, Nickel, Kobalt und KRUPP'sche Stähle von verschied-

denem Kohlenstoffgehalt (0,14—1,50% C) bezüglich ihrer magnetischen Suszeptibilität. Bei Ni gilt die CURIEsche Regel für ein großes Temperaturintervall. Unter 500° beobachtet man eine kleine Abweichung. Bei 930° fand sich in der $1/\chi$ - t -Kurve kein Knick. — Bei Co trifft die Regel weniger gut als bei Ni zu. Unter ca. 1240° ist die Kurve gegen die Temperaturachse konvex, oberhalb geradlinig. — Für reines Eisen in der β -Form gilt die Regel nur annähernd, in der γ -Form garnicht. Bei Stahl mit 0,14% C im β -Zustand trifft sie ebenfalls nur annähernd zu; mit zunehmendem C-Gehalt wird die Abweichung größer. Für γ -Stähle trifft sie ebenfalls nicht zu. Die CURIEsche Regel bleibt daher nur in beschränktem Temperaturintervall gültig. (The science reports of the Tôhoku imperial university [1] 1. 229—42. 1913.)

GROSCHUFF.

Louis Michiels, *Über die Strahlung von Uranlösungen und über eine Methode zur Bestimmung des Urans auf radioaktivem Wege*. Im wesentlichen schon S. 688 referiert. (Bull. Soc. Chim. Belgique 27. 69—80. März. [24/1.]; Ztschr. f. anorg. Ch. 81. 49—60. 17/4. [28/2.] Gif [Seine et Oise]. Lab. de Radioactivité.) BUGGE.

P. Artmann, *Über Uranyljodate. Nachtrag*. Die Konstitutionsformeln für *K-Uranyljodat* (S. 783) sind zu verdoppeln. (Ztschr. f. anorg. Ch. 80. 280. 8/4. [8/1.] Chem. Lab. der K. K. Staatsgewerbeschule Reichenberg.) JUNG.

C. Nicolescu Otin, *Über die synthetischen Silicate des Wismuts*. (Vgl. Metallurgie 9. 92; C. 1912. I. 1096.) Vf. schmolz Bi_2O_3 und SiO_2 in 14 Molekularverhältnissen zusammen und untersuchte die Prodd. thermisch und mkr. und bestimmte ihre D. Nach Ansicht des Vf. sind die Schmelzen $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$ (graue, glasglänzende rhombische Prismen), $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ (farblos bis [durch Einschlüsse] aschgrau), $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (aschgrau), $2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ (bernsteingelb, braungelb, graugelb, zum Teil schwarz; hat Ähnlichkeit mit *Eulytin*), $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (gelbbraune, glasglänzende Krystalle mit quadratischen Konturen), $3\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (braungrüne, metallglänzende Prismen), $2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (gelbbraune Krystalle), $3\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (braungrüne doppelbrechende Krystalle), $10\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ gut definierte chemische Individuen, die Schmelzen $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2$, $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$, $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$, $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ zweifellos Gemische. (Bull. de l'Acad. Roum. I. 189—96. 10/3. [14/2.*] Charlottenburg. Metallurg. Lab. der Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

N. Kurnakow, S. Shemtschushni und W. Tararin, *Eine unbestimmte Verbindung in den Legierungen von Tallium und Wismut*. Das Vorhandensein der Maxima der FF. in den Schmelzdiagrammen deutet auf die B. chemischer Verb. In der Mehrzahl der Fälle gehorcht die Zus. dieser Verb. dem Gesetz der multiplen Proportionen. Abweichungen von dem DALTONSchen Gesetz zeigen sich z. B. bei den Legierungen von Pb und Tl, welche von KURNAKOW u. PUSCHIN bereits früher unters. worden sind (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 38. 1146; C. 1907. I. 1243) und auf die B. fester Lsgg. zurückgeführt werden. Ein sehr interessantes Beispiel dieser Art bildet das System *Tl-Bi*. Hier existieren drei irrationelle Maxima der FF. zu denen drei verschiedene Phasen gehören. Das thermische Diagramm des Systems Tl-Bi ist von KURNAKOW und SHEMTSCHUSHNI unters. worden. Dasselbe weist drei distektische Punkte bei 0,8%, 12,03% und 62,8% Bi auf, welche dem DALTONSchen Gesetze nicht gehorchen. CHIKACHIGE (Ztschr. f. anorg. Ch. 51. 328; C. 1907. I. 149) findet, daß die Zus. des dritten Maximums mit 62,5% Bi der Verb. Tl_2Bi_3 entspricht. Um diesen Widerspruch aufzuklären, unters. Vf. dieses System bezüglich seines physiko-chemischen Verhaltens äußerst genau und bestimmen das thermische Diagramm, die elektrische Leitfähigkeit u. deren Temp.-Koeffizient; die Härte u. Fließbarkeit, sowie Mikro-

struktur der resultierenden Legierungen. Das Schmelzdiagramm besteht aus vier Ästen. Der erste Ast besitzt ein Maximum bei 0,9% Bi und 301,5° u. entspricht der Ausscheidung einer festen Lsg. von Bi u. Tl, welche Vff. die α -Phase nennen. Die B. dieser Phase erniedrigt den Umwandlungspunkt des Tl (229°). Der zweite Ast von 5,82%—47,0 At.-% Bi weist ein Maximum bei 12,03% Bi und der Temp. 303,7° auf u. sinkt bis zum eutektischen Punkt. Hier bildet sich die feste Lsg. β . Der dritte Ast der Kurve von 47—76,07% Bi hat ein Maximum bei 62,8% Bi (214,4%) und entspricht der B. der γ -festen Lsg. Diese feste Lsg. bildet einen mit individuellen Eigenschaften ausgebildeten Stoff. Der vierte Ast der Kurve von 74,07—100% Bi bildet eine gerade Linie und entspricht der Ausscheidung von reinem Bi. Das Diagramm bestätigt die B. dreier fester Phasen: α der Zus. $\text{TlBi}^{0-0,03}$, β — $\text{TlBi}^{0,002-0,5}$ u. γ $\text{TlBi}^{1,22-1,3}$. Bezüglich der ersten beiden Phasen sind verschiedene Autoren darüber einig, daß hier feste Lsgg. vorliegen, bezüglich der γ -Phase läßt sich auf Grund des Schmelzdiagramms nicht mit Sicherheit behaupten, daß hier die Verb. Bi_5Tl , vorliegt, welche nach CHIKACHIGE ein Maximum der Kurve bei 62,5% ergibt. Der Unterschied in der Zus. des Maximums 62,5% Bi zwischen demjenigen von den Vff. erbrachten 62,8° beträgt nur 0,3% und liegt innerhalb der Fehler der Methode. Die *thermische Analyse* gibt keinen genügenden Aufschluß über die Zus. der γ -Phase, und es wurden deshalb die obenerwähnten weiteren physikalischen Eigenschaften bestimmt. Die Unters. der elektrischen Leitfähigkeit geschah nach der von STEPANOW (Ztschr. f. anorg. Ch. 60. 209; C. 1909. I. 349), PUSCHIN und KURNAKOW ausgearbeiteten Methode. Die Versuchstemp. waren 25, 50, 75 und 100°. Der spez. Widerstand wurde nach der Formel $\rho = \frac{R}{l} \cdot \frac{\pi d^2}{4} \cdot \frac{1}{10} \cdot 10^9$ Ohm berechnet (R Widerstand in Ohm, l die Länge des Stäbchens in mm und d dessen Durchmesser) und die Leitfähigkeit aus $K = \frac{1}{\rho} \cdot 10^{-4}$. Für Tl sind folgende Werte der Leitfähigkeit ermittelt worden: 0° — $K_0 \cdot 10^{-4} = 6,06$; 25° — $K_{25} \cdot 10^{-4} = 5,46$; 100° — $K_{100} \cdot 10^{-4} = 4,11$; hieraus der Temperaturkoeffizient $\alpha \cdot 10^5$ zwischen 0° u. 100° = 480. Für Bi wurde gefunden: 0° — $K_0 \cdot 10^{-4} = 0,80$; 25° — $K_{25} \cdot 10^{-4} = 0,74$; 100° — $K_{100} \cdot 10^{-4} = 0,59$; der Temperaturkoeffizient zwischen 0—100° = 348. Die *Isothermen der elektrischen Leitfähigkeit bei 0 und 100°* haben ganz analogen Charakter. Beginnend vom reinen Tl vom Gebiet der α -Phase sinkt die Leitfähigkeit sehr stark; in der Nähe von 5,8% Bi, an der Stelle der Unstetigkeit zwischen den Phasen α und β ist ein Wendepunkt. Der Ausscheidung der β -Phase entspricht ein weiteres Fallen der Leitfähigkeit bis zur Grenzkonzentration 33,0% Bi. Von hieraus beginnt ein fast geradliniger, schwach aufsteigender Teil der Kurve entsprechend dem mechanischen Gemisch der β - und γ -Phasen (33%—55 At.-% Bi). Bei den Konzentrationen 55—64% Bi steigt die Leitfähigkeit mit dem Gehalt an Tl stetig. Der maximale Rest derselben wird bei der Grenzkonzentration beobachtet = 64% Bi. Der letzte Teil des Diagrammes (64—100% Bi) führt als gerade geneigte Linie bis zu reinem Bi und deutet auf die Veränderung der Leitfähigkeit der mechanischen Gemische der γ -Phase und des reinen Bi.

Die Kurve der *Temperaturkoeffizienten der elektrischen Leitfähigkeit* ist derjenigen der Leitfähigkeit sehr ähnlich, nur ihre Veränderungen treten deutlicher hervor. Im Gebiet der γ -Phase ist mit steigendem Gehalt an Tl eine stetige Vergrößerung des Temperaturkoeffizienten zu verzeichnen, welcher bei der Grenzkonzentration = 64% Bi den Wert $300 \cdot 10^{-5}$ erreicht, also fast denjenigen für reines Bi ($340 \cdot 10^{-5}$). Wenn diesem letzteren Punkte ein Minimum der Härte und ein multiples Verhältnis der Atome der γ -Phase entsprechen würde, was in Wirklichkeit nicht zutrifft, so würde hier eine Verb. vorliegen. Die Resultate der Best.

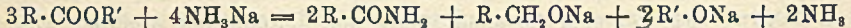
der Leitfähigkeiten und der Temperaturkoeffizienten zeigen, daß bei der Konzentration 62,8% Bi kein Maximum derselben auftritt, und keine Verb. vorliegt.

Zu ganz ähnlichen Ergebnissen führen die Bestst. des *Fließdrucks des Systems TL-Bi*, sowie derjenigen der *Härte nach Brinel und Ludwick*. Im Gebiet der γ -Phase (55—64% Bi) steigen die Fließdrucke, u. das Diagramm besitzt ein Maximum 45,4 kg bei 60,5 At.-% Bi, welches aber mit dem distektischen Punkte des Schmelzdiagrammes 62,8% Bi nicht zusammenfällt. Die Kurven der Härte zeigen gleichfalls Maxima nur bei 60,5% Bi. Auf die 12 Photographien der Mikrostruktur des Originals, welche ebenfalls dafür sprechen, daß die γ -Phase eine *unbestimmte Verb.* darstellt, kann nur hingewiesen werden.

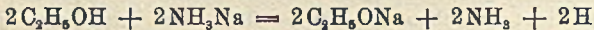
Die hier vorliegende γ -Phase muß einen besonderen Platz einnehmen unter den bisher bekannten festen Lsgg. Sie kann nicht auf eine der vier von ROOSEBOOM aufgestellten Typen der festen Lsgg. zurückgeführt werden, und sie kann nur eine *unbestimmte chemische Verb.* darstellen, deren Formel durch $TlBi^{1,22-1,9}$ ausgedrückt werden kann. Die Existenz solcher Verbb. ist von BERTHOLLET vorher gesehen worden; dieselben treten in Metallegierungen häufig auf, besonders bei hohen Temp. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 300—29. 20/3. [16/8. 1912.] St. Petersburg. Polytechn. Inst. Chem. Lab.) FISCHER.

Organische Chemie.

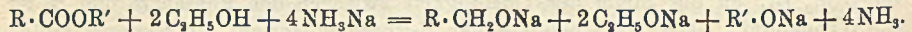
E. Chablay, *Darstellung der primären Alkohole durch Reduktion der Ester mit Hilfe von absolutem Alkohol und Natriumammonium*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 364; C. 1912. I. 996.) Die B. von Amid bei der Einw. von Natriumammonium auf den Ester:



wird nahezu völlig vermieden und dadurch die Ausbeute an primärem Alkohol wesentlich erhöht, wenn man den Ester in absol.-alkoh. Lsg. mit Natriumammonium in Rk. bringt, wobei der nascierende H:



das Amid weiter zum primären Alkohol reduziert. Die Rk. verläuft dann in folgendem Sinne:



Die Reduktion wird bei -80° durchgeführt. Dargestellt wurde auf diese Weise: n. Butanol, Isoamylalkohol, Hexanol, Heptanol, Octanol, Dodecanol, Tetradecanol, Hexadecanol. — In analoger Weise erhält man aus den Estern der zweibasischen SS. die entsprechenden *diprimären Glykole*. Dargestellt wurden aus Sebacinsäuremethylester *Decandiol-1,10*, prächtige Krystalle, F. $71,5^\circ$, aus α, α -Dimethylglutarsäuremethylester *2,2-Dimethylpentandiol-1,5*, $CH_2OH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$, farblose Fl., Kp.₁₆ 133° . — Von Estern der aromatischen Reihe lieferte Phenylessigsäureäthylester den *Phenyläthylalkohol*, Zimtsäuremethylester den *Phenylpropylalkohol*. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1020—22. [31/3.*]) DÜSTERBEHN.

N. Kurnakow und N. Efremow, *Die innere Reibung der Systeme Chloral-Wasser und Chloral-Äthylalkohol*. Für flüssige Systeme ist die B. chemischer Verbb. verknüpft mit dem Auftreten von Maxima der *Isothermen der inneren Reibung*. Im Falle undissoziierter, bestimmter chemischer Verbb. entsprechen diese Maxima einer Unstetigkeit der Kurven, welche sich in singulären oder DALTONSchen Punkten schneiden. Die Zus. solcher Punkte genügt dem Gesetz der multiplen Proportionen

und bleibt konstant bei der Veränderung der Temp. und der anderen Faktoren eines chemischen Gleichgewichts. Für eine große Reihe von Systemen, z. B. Essigsäure-Pyridin, Aceton-Chloroform, Essigsäureanhydrid-Wasser, entsprechen die Maxima irrationalen Molekularverhältnissen der Komponenten, welche mit der Temp. veränderlich sind. Bei Erhöhung der Temp. werden diese Maxima flacher u. verschoben sich nach der Seite der Komponente mit der größeren Zähigkeit. Ist die Temp. genügend hoch, so verschwinden sie ganz, und die Isothermen der inneren Reibung bilden stetige Kurven, deren konkave Seite der Konzentrationsachse zugewendet ist. Solche Kurven entsprechen den normalen, fast nicht assoziierten Fl. Die Vf. fanden einen neuen Typus der Diagramme, welcher als zwischenliegend zu bezeichnen ist. Dieselben besitzen ein irrationales Maximum, welches in der oben genannten Weise sich mit der Temp. verschiebt. Besonders deutlich tritt dieser Typus bei den Systemen: *Chloral-Wasser* und *Chloral-Alkohol* hervor. Hier werden die distektischen Punkte durch das Hydrat $\text{CCl}_3 \cdot \text{CHO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ und das Alkoholat $\text{CCl}_3 \cdot \text{CHO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ gebildet. 1. System: *Chloral-Wasser*: Die Viscosität ist nach OSTWALD bestimmt worden. Die Mischungen sind einerseits aus krystallinischem Chloralhydrat und W. (Best. A.) und andererseits aus wasserfreiem Chloral und Chloralhydrat (Best. B.) bereitet worden. Ein Teil der Messungen der Viscositätskoeffizienten ist in der Tabelle zusammengestellt:

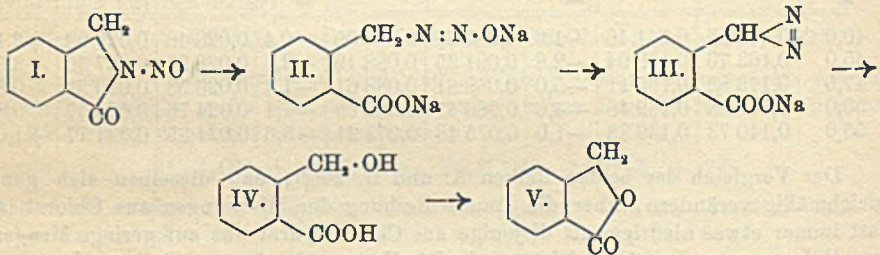
Mol.-% Chloral	50°			60°			85°		
	A.	B.	Differenz in %	A.	B.	Differenz in %	A.	B.	Differenz in %
40,0	0,143 26	0,141 46	—1,3	0,085 39	0,085 05	—0,4	0,028 46	0,029 08	+2,1
45,0	0,163 70	0,158 94	—2,8	0,091 35	0,088 19	—3,4	0,028 37	0,027 36	—3,8
47,5	0,173 83	0,165 11	—5,0	0,089 81	0,088 61	—1,4	0,026 53	0,026 31	—0,8
50,0	0,167 18	0,159 46	—4,6	0,086 47	0,082 59	—4,1	0,024 76	0,024 57	—0,8
55,0	0,140 73	0,139 33	—1,0	0,075 48	0,071 24	—5,6	0,021 65	0,021 77	+1,0

Der Vergleich der beiden Reihen A. und B. zeigt, daß dieselben sich ganz gleichmäßig verändern, aber die innere Reibung der Mischungen aus Chloral ist fast immer etwas niedriger als diejenige aus Chloralhydrat was auf geringe Mengen von Beimengungen zurückgeführt wird. Die Kurven der inneren Reibung bestehen aus stetigen Linien mit einem Maximum, die Veränderung der Viscosität in diesen Punkten ist ziemlich bedeutend. Bei 50° ist die maximale Viscosität 0,171 83 (bei 47,5% Chloral) fast 20 mal größer als diejenige des reinen Chlorals 0,008 69. Bei höherer Temp. werden die Maxima flacher u. verschoben sich nach der Richtung des reinen W. Wird die Temp. erniedrigt, so nähert sich das Maximum dem rationalen Molekularverhältnis $\text{CCl}_3\text{CHO} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1$. Ganz ähnliche Verhältnisse zeigen sich bei der Unters. des Temperaturkoeffizienten der Viscosität, die Kurve verläuft auch hier ebenso wie diejenige der Viscosität, nur tritt das Maximum schärfer hervor: bei 47% Chloral beträgt der Temperaturkoeffizient der Viscosität $\beta = 840 \cdot 10^{-5}$ u. ist fast 87 mal größer als der entsprechende Wert für reines Chloral. 2. System: *Chloral-Alkohol* ist dem oben beschriebenen sehr ähnlich, wie die Best. der Viscosität und der Temperaturkoeffizienten desselben zeigen. Beide Systeme bilden die einfachsten Beispiele der Diagramme der Viscosität mit einem irrationalen Maximum, welches bei niedriger Temp. sich der Zus. einer chemischen Verb. nähert, und die bei Erniedrigung der Temp. auskrystallisiert. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 329—48. 20/3. 1912. [15/9. 1912.] St. Petersburg. Polyt. Inst. Chem. Lab.)

Karl Urban, *Über die Darstellung von Betain aus Melasseabfallaugen*. Nach der Abscheidung des Zuckers aus den Melassen als Sr-Saccharat verbleibt in der Mutterlauge, Schlempe, neben anderen Verbb. *Betain*. Zu seiner Darst. wird die eingedickte Schlempe mit dem gleichen Raunteile konz. HCl versetzt, wobei sich das Gemisch, ohne stark zu schäumen, auf etwa 60° erhitzt. Nach dem Abkühlen wird von den Alkalichloriden abgesaugt u. das Filtrat eingedampft, wobei flüchtige, organische SS. und die überschüssige HCl entweichen, und sich Huminsubstanzen abscheiden. Der schließlich erhaltene dicke Brei wird mit W. verrührt, filtriert, das Filtrat mit Tierkohle behandelt und wieder eingedampft, wobei sich *Betainchlorhydrat* in Krystallen abscheidet. Die Mutterlauge gibt nach Eindampfen bis zum Sirup das *Chlorhydrat der Glutaminsäure*. Nach diesem Verf. wurden 95,5% der zu berechnenden Ausbeute an *Betainchlorhydrat* erhalten. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 37. 339—41. April. Peček.) RÜHLE.

W. Vaubel, *Die Existenz des Phenylidiimids*. Die vom Vf. früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 1711; C. 1900. II. 191) als *Phenylidiimid* beschriebene Substanz ist von FORSTER u. WITHERS kürzlich (S. 1673) als ein Gemisch von Diazobenzolimid und Anilin gedeutet worden. Vf. gibt die Möglichkeit dieser Deutung zu u. stellt weitere Verss. in Aussicht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1115—16. 12/4. [27/3.] Darmstadt.) POSNER.

Alfr. Oppé, *Über Diazoverbindungen aus der Einwirkung von Alkali auf Nitrosophthalimidin*. Anhang: Vereinfachte Darstellung von Nitrosophthalimidin. Wss. Alkali führt Nitrosophthalimidin in o-Oxymethylbenzoesäure, bezw. Phthalid über. Wahrscheinlich geht die Rk. über Diazokörper:



Auf diesen Verlauf deutet das vorübergehende Auftreten einer gelbroten Farbe bei der Darst. Benutzt man zur Aufspaltung des Lactamringes absol. Na-Alkoholat, so gelingt es, die Carboxylgruppe in überwiegendem Maße zu verestern; der dann über das Alkalidiazotat entstehende Diazoester ist leicht zu isolieren. — Dieser Reaktionsverlauf dürfte typisch sein für das Verhalten der Nitrosolactame.

Behandelt man *Nitrosophthalimidin* in absol. Ä. bei —18 bis —20° mit absol., methylalkoh. Na-Methylat, so scheidet sich allmählich ein mikrokrystallinisches Salz aus, das mit W. stürmisch N₂ entwickelt. Es handelt sich um ein Gemisch von Salz Diazotat, C₆H₄(COONa)¹(CH₂·N:N·ONa)², und Ester Diazotat, C₆H₄(COOCH₃)¹(CH₂·N:N·ONa)². Durch Eingießen des Reaktionsgemisches in viel k. Ä. fällt ein Prod., dessen Na-Gehalt dem des Salz Diazotats entspricht. Das Gemisch von Salz- und Ester Diazotat konnte nicht getrennt werden. — *o*-Diazomethylbenzoesäuremethylester, C₆H₄(COOCH₃)¹(CHN₂)², durch Einleiten von CO₂ in die Lag. von Nitrosophthalimidin u. Na-Methylat; ziegelrote Nadeln aus PAe.; F. 34°; sll. in allen organischen Mitteln. Ist in absol. A. k. unverändert l.; beim Kochen oder bei längerem Stehen erfolgt Zers. In W. und wss. KOH ist der Ester unl. u. dadurch zunächst vor Zers. geschützt; SS. zers. sogleich. Phenol wirkt zwar in äth. Ver-

dünnung sehr träge, unverdünnt aber lebhaft ein. Die N_2 -Abspaltung ist hierbei eine so prompte, daß die N_2 -Best. darauf gegründet wurde. Die Ausführung ist im Original an Hand einer Skizze beschrieben. — *o-Phenoxymethylbenzoesäuremethyl-ester*, $C_6H_4(COOCH_3)(CH_2 \cdot OC_6H_5)_2$, ist das hierbei entstehende Reaktionsprod.; Nadeln aus A.; F. 52,5°; Kp_{18} 204°; ll. in organischen Mitteln, unl. in W. — *o-Phenoxymethylbenzoesäure*, $C_6H_4(COOH)(CH_2 \cdot OC_6H_5)_2$, durch mehrstdg. Kochen des Esters mit alkoh. KOH; Nadeln aus Ä. oder verd. A.; F. 126°; ll. in Ä., A., Bzl.; wl. in Lg. und W. — K-Salz, $K \cdot C_{14}H_{11}O_3$, F. 253° unter Zers. — Bei der Spaltung der Phenoxymethylbenzoesäure beim Erhitzen auf 170–180° mit rauchender HCl konnte Phenol und Phthalid isoliert werden. — Zur Darst. von *Nitrosophthalimid* gibt man zweckmäßig zum Gemisch von Phthalimid und Zinkstaub h. 25% ig. HCl, filtriert und nitrosiert nach dem Abkühlen durch Zugabe einer konz. Lsg. von Na-Nitrit. 100 g Phthalimid liefern 75 g Nitrosophthalimidin. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1095–99. 12/4. [22/3.] Aachen. Org. Lab. d. Techn. Hochschule.) JOST.

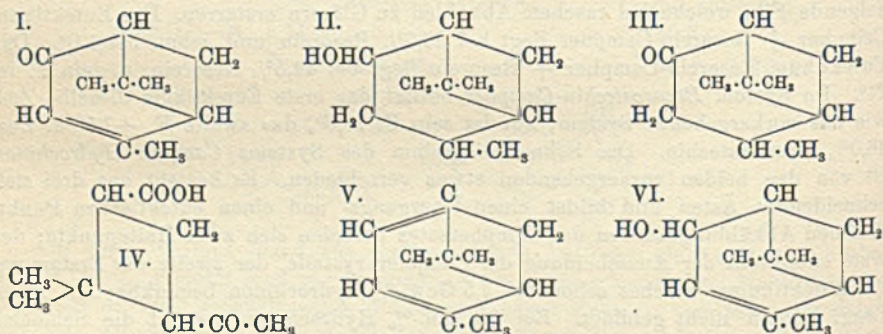
N. Efremow, *Die Verbindungen des Camphers mit Hydrochinon, Resorcin und Brenzcatechin. Thermische und mikrographische Beobachtungen.* Die Schmelzdiagramme der Systeme *Campher-Resorcin* und *Campher-Brenzcatechin* zeichnen sich durch besondere Einfachheit aus. Sie bestehen aus vier sich schneidenden Ästen, welche die charakteristischen Punkte bestimmen. Beide Diagramme besitzen ein scharfes Maximum bei 50 Mol.-%, was auf die B. der Verb. $C_6H_4(OH)_2 \cdot C_{10}H_{16}O$ schließen läßt. *Resorcin-Campher*, F. 29,0° ohne Zers.; *Brenzcatechin-Campher*, F. 11,5°. In beiden Fällen zeigen die Abkühlungskurven zwei Haltepunkte, der erste entspricht der Ausscheidung der Krystalle des Camphers, der zweite der Erstarrung des Eutektikums. Die Gemische mit 25% Resorcin und 20% Brenzcatechin sind fl. schon bei Zimmertemp. und bilden sehr zähe, zur Überkaltung neigende Fl., welche bei raschem Abkühlen zu Gläsern erstarren. Das Eutektikum *Campher + Resorcin-Campher* liegt bei 26,6% Resorcin und schm. bei 1,0°. Das Eutektikum *Resorcin-Campher + Resorcin* liegt bei 44,5% Resorcin, u. sein F. ist 24°. Im System *Brenzcatechin-Campher* besitzt das erste Eutektikum dieselbe Zus. wie das vorhergehende System, nur ist sein F. 19,0°, das zweite F. +7,5° u. Zus. 46,0% Brenzcatechin. Das Schmelzdiagramm des Systems *Campher-Hydrochinon* ist von den beiden vorhergehenden etwas verschieden. Es besteht aus drei sich schneidenden Ästen und bildet einen Übergangs- und einen eutektischen Punkt. Auf den Abkühlungskurven des Campherastes befinden sich zwei Haltepunkte; der erste entspricht der Ausscheidung der Campherkrystalle, der zweite der Erstarrung des Eutektikums, welches schon bei 3,5 Gew.-% Hydrochinon bemerkbar ist. Feste Lsgg. werden nicht gebildet. Bei 33 Mol.-% Hydrochinon erstarrt die Schmelze bei 49,0° zu einem eutektischen Gemisch der Krystalle *Campher-Hydrochinon*. Das eutektische Gemisch besteht aus einer sirupartigen Fl., welche zur Überkaltung neigt und zu großen Sphärolithen erstarrt. Auf dem zweiten Ast befinden sich gleichfalls zwei Haltepunkte; der erste entspricht der Krystallisation der Verb. $C_{10}H_{16}O \cdot C_6H_4(OH)_2$, der zweite dem Eutektikum. Über 37 Mol.-% Hydrochinon beginnt der dritte Ast, wo drei Haltepunkte zu verzeichnen sind. Der erste entspricht der Krystallisation der festen Lsg. des Camphers in Hydrochinon, der zweite dem Übergangspunkt mit 37 Mol.-% Hydrochinon bei 62,0°, und der dritte der Krystallisation des früheren Eutektikums. Die sich in diesem System bildende Molekularverb. schm. unter Zers.

Die drei *Dioxybenzole* bilden mit *Campher* feste Lsgg. von sehr bedeutender Konzentration: Hydrochinon 37,5 Gew.-% Campher, Resorcin 20,0 Gew.-% und Brenzcatechin 15 Gew.-%. Die Unters. der Mikrostruktur der Schmelzen im durchgehenden Licht bestätigt die auf Grund der Schmelzdiagramme erhaltenen Re-

sultate. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 348—62. 20/3. 1913. [September 1912.]
St. Petersburg. Polyt. Inst. Chem. Lab.)

FISCHER.

A. Blumann und O. Zeitschel, *Ein Beitrag zur Autoxydation des Terpentins*.
H. SCHIFF (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 16. 2010; Chem.-Ztg. 20. 361) hat Angaben
über einen bei der Autoxydation von Terpentinsöl entstehenden aldehydartigen
Körper gemacht, den er für *Camphersäurealdehyd*, $C_{10}H_{16}O_3$, ausspricht. Vff.
fanden in dem nicht mit Wasserdampf flüchtigen Teile von an der Luft verharztem,
griechischem Terpentinsöl augenscheinlich den gleichen Körper. Der Annahme,
daß es ein Aldehydkörper ist, widerspricht seine Beständigkeit gegen Alkali und
seine Abneigung Kondensationen einzugehen, der negative Ausfall des Vers. ihn
in die entsprechende S. überzuführen, sowie sein Verhalten bei Einw. von $MgJCH_3$,
indem statt des zu erwartenden sekundären Alkohols, ein KW-stoff entsteht. Vff.
haben nachgewiesen, daß ein *d-Verbenon*, $C_{10}H_{14}O$ (I.), vorliegt (vgl. KERSCHBAUM,
Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 889; C. 1900. I. 1024). Der Konstitutionsbeweis wird
erbracht durch Reduktion zum zugehörigen gesättigten, sekundären Alkohol *Dihydro-
verbenol*, $C_{10}H_{18}O$ (II.), und zum entsprechenden gesättigten Keton *Dihydroverbenon*,
 $C_{10}H_{16}O$ (III.), durch den oxydativen Abbau zur *Pinonsäure*, $C_8H_{14}O_3$ (IV.), durch
Überführung des bicyclischen Systems in ein monocyclisches durch Behandeln
mit verd. H_2SO_4 wobei *Aceton* und *3-Methylcyclohexen-(2)-on-(1)* entstehen. Aus dem
gegen neutrales Sulfit, das zur Abscheidung des Verbenons zur Anwendung kam,
sich indifferent verhaltenden Öl wurde durch Benzoylierung in Pyridinlsg. ein
d-Verbenol, $C_{10}H_{16}O$ (VI.), erhalten, welches durch Oxydation zu *d-Verbenon*, und
durch abbauende Oxydation zu *d-Pinonsäure* identifiziert wurde. Bei Behandlung
mit sauren Agenzien geht das Verbenol in einen neuen KW-stoff, das *Verbenen*, $C_{10}H_{14}$
(V.), über, während es durch stark wasserabspaltende Mittel, wie Phosphorperoxyd



oder Chlorzink, in *p-Cymol* übergeht. Aus dem linksdrehenden, französischen
Terpentinsöl wurde in entsprechender Weise das *l-Verbenon* und das *l-Verbenol*
isoliert.

Experimenteller Teil. *d-Verbenon*, $C_{10}H_{14}O$ (I.). 1. Isolierung aus dem
Semicarbazon, F. 208—209°, mittels Oxalsäure, Kp_{16} 100°, Kp_{760} 227—228°; in der
Kältemischung derbe Krystalle; F. +6,5°; färbt sich am Lichte gelb. D_{15}^{20} 0,981,
 D_{20}^{20} 0,9780; $\alpha_D^{18,25} = +61,20$; $[\alpha]_D = +249,62$; $\alpha_D^{18,100} = +64,95$; zwischen 20
und 26° nimmt die Drehung für je 1° Temperaturzunahme um 0,2° ab; Drehung in
alkoh. Lsg.: 0,9378 g drehen in 9,039%ig. Lsg. (D_{15}^{18} 0,8231), bei 18° = +17,08°,
also $[\alpha]_D = +229,60$. Drehung in Benzollsg.: 0,9444 g drehen in 8,25%ig. Lsg.
(D_{15} 0,8901), bei 18° = +18,05°; also $[\alpha]_D = +245,70$; Rohrlänge in beiden Fällen
1 dm. $n_D^{18} = 1,49928$; Mol.-Refr. 45,09. — 2. Isolierung durch die *Sulfitverb.*;
neutrale Sulfitlsg. führt zu besseren Ausbeuten als Bisulfit; in letzterem Fall ent-

steht anscheinend auch eine stabile Hydrosulfosäure; d-Verbenon aus der Sulfitverb. $D_{15}^{15} 0,980$; $\alpha_D^{25} = +57,30^\circ$. Semicarbazon, F. 207—208° unter Zers. Der Abbau des d-Verbenons (ausgeführt von F. Meister) mittels 2%ig. Permanganatlg. ergab Pinononsäure, $C_9H_{14}O_3$ (IV.), F. 128—129°. — Semicarbazon der Pinononsäure, F. 204° (nach KERSCHBAUM 212°). — d-Verbenonoxim, $C_{10}H_{14}N \cdot OH$, F. 115°. — Schwefelwasserstoffverb. des d-Verbenons, rotgelbes Öl, nicht untersucht. Mit verd. H_2SO_4 wurde das d-Verbenon gespalten in Aceton, charakterisiert durch seinen Kp. 56—58°, und sein p-Bromphenylhydrazon, F. 96—97°, sowie Methylcyclohexanon, $C_7H_{10}O$, Kp.₇₆₀ 200—202°; $\alpha_{100} = \pm 0^\circ$; $D_{15}^{15} 0,978$. — Semicarbazon, F. 198°. Zwischenprodd. wurden beim Abbau bis jetzt nicht gefaßt. Das Methylcyclohexanon ließ sich mit alkal. Permanganat in die γ -Acetobuttersäure überführen; F. 36°; Semicarbazon, F. 173—174°. — Einw. von Chlorwasserstoff verändert in absolut trockener Schwefelkohlenstofflg. u. in feuchter, äth. Lsg. das Verbenon nicht; in Eg.-Lsg. entsteht ein dunkelbraunes Öl, das leicht HCl abgibt. Kp.₁₂ 110°, $D_{15}^{15} 1,0161$; $\alpha_{100} = +143,52$; durch Erwärmen mit Dimethylanilin läßt es sich nicht völlig entchlören. — Einw. von Essigsäure (u. Anhydrid) verändert Verbenon nur wenig.

Die Reduktion des d-Verbenons zum Dihydro-d-Verbenol, $C_{10}H_{18}O$ (II.), wurde mit Na in feuchter, äth. Lsg. ausgeführt. F. 58°, Kp. 218°, α_{100} in 10%ig. alkoh. Lsg. $+1^\circ 30'$; Essigsäureester, $D_{15}^{15} 0,9926$, $\alpha_D^{25} = -0,50$, VZ. 282; Geruch ähnlich dem Bornylacetat. — Phthalestersäure des Dihydro-d-Verbenols, $C_{18}H_{22}O_4$, F. 127 bis 129°. — Dihydro-d-Verbenol, $C_{10}H_{18}O$ (III.), wurde durch Oxydation von Dihydroverbenol mit Chromsäure in Eg. und durch Reduktion von d-Verbenon mit H u. kolloidalem Palladium dargestellt. Kp. 222°, $D_{15}^{15} 0,9685$, $D_{16}^{16} 0,966$, $D_{20}^{20} 0,9642$, $\alpha_D^{18} = +50^\circ 25'$, $[\alpha]_D = +52,19^\circ$, $n_D^{20} = 1,47535$, Mol.-Refr. 44,45. Semicarbazon, F. 220—221°. — Benzylidenverb. des Dihydro-d-Verbenols, $C_{17}H_{20}O$, aus dem Keton mit Benzaldehyd und Natriummethylat, F. 152—153°; bei längerem Stehen entsteht anscheinend eine tautomere Form, der F. war nach 3 Mon. auf 103—104° gesunken. Oxim des Dihydro-d-Verbenols, F. 77—78°. Bei Anwendung von Grignards Reaktion auf d-Verbenon entsteht ein KW-stoff, wahrscheinlich Methylverbenen, $C_{11}H_{16}$, Kp.₈ 49°, Kp.₇₇₁ 175—176°, $D_{15}^{15} 0,876$, $D_{20}^{20} 0,872$, $\alpha_D = +0^\circ$, $n_D^{20} = 1,4969$, Mol.-Refr. 49,64; inaktiv, vermutlich Gemisch von Isomeren; verharzt leicht und nimmt begierig Sauerstoff auf. — l-Verbenon, $C_{10}H_{14}O$, aus nichtflüchtigen Anteilen verharzten französischen Terpentins, durch Isolierung mit neutralem Sulfit dargestellt; nach der Reinigung über das Semicarbazon: $D_{15}^{15} 0,980$, $\alpha_{100} = -126,84^\circ$, $n_D = 1,4994$; Semicarbazon, F. 185—190°. Durch Oxydation mit Permanganat entstand Pinononsäure, F. 124—128°.

i-Verbenon wurde durch Mischen entsprechender Mengen d- und l-Verbenon erhalten; Semicarbazon, F. 180—181°.

d-Verbenol, $C_{10}H_{18}O$ (II.), aus dem gegen neutrales Sulfit sich indifferent verhaltenden Öl mit den Konstanten $D_{15}^{15} 0,976$, $\alpha_{100}^{15} = +67,00^\circ$. Die Isolierung über die Phthalestersäure mißlang, da ein einheitlicher Körper hierbei nicht erhalten wurde, und offenbar die S. das Verbenol tiefgehend verändert. Durch Isolierung über das Benzoat durch Benzoylierung in Pyridinlg. erhielten Vf. nach dem Verseifen mit alkoh. Kalium den Alkohol mit 51% Ausbeute. Kp. 216—218° unter Wasserabspaltung. $D_{15}^{15} 0,9742$, $D_{16}^{16} 0,9722$, $D_{20}^{20} 0,9702$, $\alpha_D^{18,25} = +32,15^\circ$, $[\alpha]_D = +132,30^\circ$, $n_D^{20} = 1,4890$, Mol.-Refr. 45,25. Feste Derivate wurden bis jetzt nicht erhalten. Das Verbenol läßt sich nicht quantitativ acetylieren.

Oxydation des d-Verbenols. Mit Chromsäure entstand Verbenon mit Permanganat. Pinononsäure, F. 128—129°. — Wasserabspaltung aus d-Verbenol mit Essigsäureanhydrid führt zum l-Verbenen, $C_{10}H_{14}$, Kp.₇₆₈ 159—160°, $D_{15}^{15} 0,8852$, $D_{20}^{20} 0,8822$, $\alpha_D^{19,100} = -74,90^\circ$, $n_D^{20} = 1,49855$, Mol.-Refr. 44,61. — l-Verbenol,

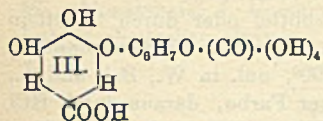
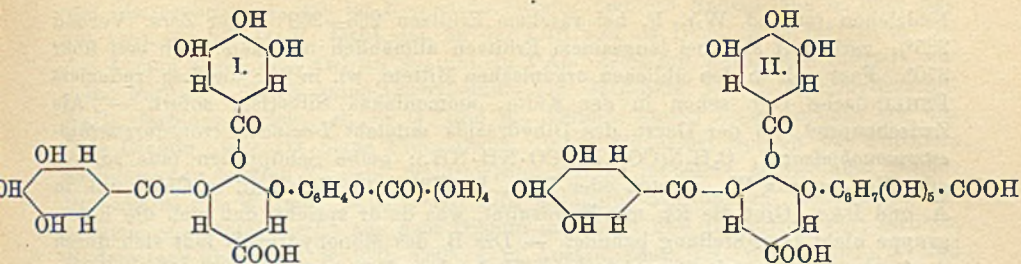
auf analoge Weise wie d-Verbenol aus den mit neutralem Sulfit nicht reagierenden hochsiedenden Anteilen verharzten französischen Terpentins gewonnen. D. weicht von der des d-Verbenols etwas ab. Durch Oxydation mit Chromsäure wurde l-Verbenon erhalten, über das *Semicarbazon* gereinigt, D_{15}^{20} 0,9820, $\alpha_{D_{100}} = -144^\circ$. Oxydation mit Permanganat führte zur *Pimononsäure*, F. 124–128°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1178–98. 12/4. [27/3.] Hamburg-Billwärder. Lab. von ANTON DEPPE Söhne.) ELLMER.

H. Thoms, *Über das Eutannin*. (Arbb. aus d. Pharm. Inst. d. Univ. Berlin 9. 78–84. — C. 1906. I. 1829.) DÜSTERBEHN.

Wilhelm Richter, *Zur Kenntnis des Eutannins*. Vf. hat die Unterss. von THOMS (s. vorst. Ref.) fortgesetzt und dieselben, soweit es sich um eine Wiederholung früherer Verss. handelt, im wesentlichen bestätigt. Erweitert werden die THOMSSchen Resultate durch folgende Beobachtungen. — Für das Eutannin wird die Formel $C_{28}H_{24}O_{19} + H_2O$ der von THOMS angenommenen $C_{28}H_{22}O_{19} + H_2O$ vorgezogen; $[\alpha]_D^{15} = +58,90^\circ$ (0,15306 g wasserfreies Prod. gel. in 10 ccm absol. A.). $Na \cdot C_{28}H_{23}O_{19}$, krystallinisch, ll. in W. und verd. A., unl. in absol. A. Ba- ($C_{28}H_{23}O_{19}$)₂. Das Eutannin dürfte eine Carboxyl- und eine Lacton- oder Anhydridgruppe enthalten. Beim Erhitzen im H-Strom auf 240° tritt Abspaltung von 1 Mol. CO₂ und Sublimation von Pyrogallol ein. Die Zinkstaubdest. des Eutannins führte zur B. von etwas Diphenylmethan. Das *Eutanninhydrat*, $C_{28}H_{26}O_{20}$, enthält infolge der Aufspaltung der Lacton- oder Anhydridgruppe des Eutannins zwei Carboxylgruppen. $Na_2 \cdot C_{28}H_{24}O_{20}$, weißer Nd. Eutannin spaltet unter der Einw. von Emulsin gleichfalls Gallussäure u. einen FEHLINGSche Lsg. in der Siedehitze reduzierenden Körper ab. Auch beim Kochen mit 10%ig. H₂SO₄ tritt Gallussäure als Spaltungsprod. auf.

Durch Kochen von Eutannin mit Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler werden 11 Acetylgruppen und 1 Mol. W. in das Mol. eingeführt. Das *Acetyeutannin*, $C_{28}H_{12}O_{19}(COCH_3)_{11} + H_2O$, bildet ein weißes, aus winzig kleinen, krystallinischen Teilchen bestehendes Pulver, welches bei 180–185° sintert, sich bei 215° zers. und mit FeCl₃ keine Farbenrkk. mehr gibt. Durch Einw. von Methylchlorcarbonat auf Eutannin in Ggw. von Natronlauge entstand ein *Prod.*, $C_{28}H_{16}O_{14}(OCOCH_3)_5 + H_2O$, weißes, amorphes Pulver, sintert bei 150–153°, zers. sich bei 180°, l. in h. W., A., Aceton, unl. in k. W., Ä., Bzl., Lg. Durch Einw. von Diazomethan auf dieses Carboxymethylderivat werden in letzteres weitere 4 Methylgruppen eingeführt und eine *Verb.* $C_{28}H_{16}O_{10}(OCOCH_3)_5(OCH_3)_4 + H_2O$, aus winzig kleinen, krystallinischen Teilchen bestehendes Pulver, sintert bei 125°, schm. bei 137°, zers. sich bei 179°, l. in A., Essigester, Aceton, unl. in W., Ä., Lg., gibt mit FeCl₃ keine Farbenrkk. mehr, erhalten. Die Einw. von Diazomethan auf Eutannin führte zunächst zu einem *Methylderivat* mit 4 Methoxylgruppen, $C_{28}H_{20}O_{15}(OCH_3)_4$, amorphes Pulver, sintert bei 145°, zers. sich bei 210–215°, gibt mit FeCl₃ noch die Phenolrkk. Bei erneuter Behandlung mit Diazomethan geht dieses Derivat in ein 9 Methoxylgruppen enthaltendes, völlig methyliertes *Prod.*, $C_{28}H_{12}O_{10}(OCH_3)_9$, über, ein aus winzig kleinen, anscheinend krystallinischen Teilchen bestehendes Pulver, F. 154–155°, ll. in Aceton, Holzgeist, l. in A., Bzl., Chlf., Ä., unl. in W. und Lg., gibt die Phenolrkk. nicht mehr, liefert bei der Spaltung mit Natronlauge Trimethylgallussäure. Im Gegensatz hierzu wird bei der Einw. von Natronlauge auf das Carboxymethylderivat nur Gallussäure gebildet.

Der aus dem Eutannin bei dessen Spaltung entstehende *Spaltgerbstoff* dürfte die Formel $C_{14}H_{16}O_{11}$ besitzen. Bei der Einw. von Methylchlorcarbonat auf dieses



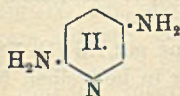
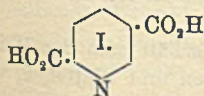
stellten etwas abweichen. (Arbb. aus d. Pharm. Inst. d. Univ. Berlin 9. 85—112.)

DÜSTERBEHN.

Hans Meyer und Friedrich Staffen, *Über Derivate der Isocinchomeronsäure und das α,β' -Diaminopyridin. II. Mitteilung über Diamine der Pyridinreihe.* (Vgl. MEYER, MALLY, Monatshefte f. Chemie 33. 393; C. 1912. II. 355.) α,β' -Diaminopyridin (II.) läßt sich aus Isocinchomeronsäure (I.), deren wichtigste Derivate beschrieben werden, nach der CURTIUS-MOHR'schen Methode über Dimethylester \rightarrow Diamid \rightarrow Diazid \rightarrow Diäthylurethan erhalten. Es ist etwas beständiger als das α,α' -Isomere; wie dieses nicht die Rkk. der m-Diamine gibt, zeigt es nicht die typischen Rkk. der aromatischen p-Diamine, offenbar wegen der Konjugation der α -ständigen Aminogruppe und des Stickstoffs. — Zur Darst. von Isocinchomeronsäure = I. kondensiert man je 75 g Aldehydammoniak mit 170 g Paraldehyd durch 8—10-stdg. Erhitzen auf 220—230° im Autoklaven zu Kollidin (farbloses Öl), Kp. 174 bis 177°, Ausbeute 70 g) und oxydiert dieses in wss. Lsg. mit der berechneten Menge Permanganat, indem man, solange die Rk. energisch verläuft, die Temp. nicht über 70° steigen läßt und schließlich zum Sieden erhitzt. Ausbeute an Präparat vom F. 237° durchschnittlich 45 g aus 100 g Kollidin. Durch Umkrystallisieren oder durch Regenerieren aus ihren Salzen kann der F. der S. nicht vermindert werden; führt man aber das Robprod. in den Dimethylester über und verseift diesen nach vorheriger Reinigung, so erhält man eine nunmehr konstant bei 254° unter Zers. schm., aber immer noch feinkrystallinische Isocinchomeronsäure.

Isocinchomeronsäuredichlorid, $C_5H_5N(COCl)_2$, aus der S. mit Thionylchlorid am Rückflußkühler (8—10 Stdn.); farblose Nadeln (aus h. PAe.), F. 59°, sl. in wasserfreiem Bzl. — Dimethylester, $C_5H_5N(CO_2CH_3)_2$, aus dem Chlorid mit CH_3OH unter Kühlung oder aus der S. mit absol. CH_3OH und etwas konz. H_2SO_4 bei längerem Stehen oder 3-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbad; farblose, farnkrautähnliche Kristalle (aus A.) oder Nadeln (aus h. W.), F. 164°, zll. in h. W., wird bei kurzem Kochen mit W. verseift. Die vorsichtig dargestellte Lsg. in W. gibt keine Ferrosulfatrk. — Diamid, $C_5H_5N(CONH_2)_2$, aus dem Dimethylester mit konz., wss. NH_3 im Rohr bei 100° (5 Stdn.) oder dem Chlorid mit k. NH_3 ; farbloses, schweres Kristallpulver (aus sd. Nitrobenzol), nur in sd. Nitrobenz. genügend l., nur spureweise

l. in den meisten organischen Mitteln, swl. in W., F. 310° unter Zers.; gibt schon in der Kälte die Ferrosulfatreaktion. — Dihydrazid, $C_5H_5N(CO \cdot NH \cdot NH_2)_2$, aus dem Dimethylester mit Hydrazinhydrat in sd. A. ($\frac{3}{4}$ Stdn.); fast farblose, prismatische



l. in den meisten organischen Mitteln, swl. in W., F. 310° unter Zers.; gibt schon in der Kälte die Ferrosulfatreaktion. — Dihydrazid, $C_5H_5N(CO \cdot NH \cdot NH_2)_2$, aus dem Dimethylester mit Hydrazinhydrat in sd. A. ($\frac{3}{4}$ Stdn.); fast farblose, prismatische

Nädelchen (aus sd. W.), F. bei raschem Erhitzen 268—269° unter Zers. (Vorbild 235°), verändert sich bei langsamem Erhitzen allmählich und zers. sich erst über 370°. Fast unl. in den üblichen organischen Mitteln, wl. in W.; die Lsg. reduziert FEHLINGSche Lsg. schon in der Kälte, ammoniakal. Silberlsg. sofort. — Als Zwischenprod. bei der Darst. des Dihydrazids entsteht *Isocinchomeronsäuremethyl-estermonohydrazid*, $C_6H_3N(CO_2CH_3)(CO \cdot NH \cdot NH_2)$; gelbe Schüppchen (aus sd. A.) oder Nadeln (aus W., Aceton oder Bzl.), F. 173° unter Zers.; ll. in Chlf., unl. in Ä. und PAe. Gibt die Rk. mit Ferrosulfat, was dafür spricht, daß sich die Estergruppe nicht in α -Stellung befindet. — Die B. des Monohydrazids läßt sich durch 3—4-stdg. Kochen mit überschüssigem Hydrazinhydrat vermeiden.

Durch Erhitzen der Komponenten ohne Lösungsmittel oder durch Schütteln der wss. Hydrazidlsg. mit Benzaldehyd erhält man *Dibenzalisocinchomeronsäuredihydrazid*; farblose Nädelchen (aus viel sd. A.), F. 290°, unl. in W., Bzl. und Ä., wl. in A. und Aceton; l. in KOH mit schwach gelber Farbe, daraus durch HCl wieder farblos fällbar. — Analog entsteht mit o-Chlorbenzaldehyd das *Di-o-chlorbenzalisocinchomeronsäuredihydrazid*; farblose Blättchen (aus Eg.), F. 308° unter Zers., unl. in W., A., Chlf. und Ä. — Kurzes Erwärmen des Isocinchomeronsäuredihydrazids mit Vanillin in wss. Lsg. ergibt Divanillalisocinchomeronsäuredihydrazid; aus Eg. intensiv gelbe Nadeln, die das Lösungsmittel so hartnäckig festhalten, daß es durch Trocknen bei gewöhnlicher Temp. über KOH nicht entfernt werden kann und sich bei höherer Temp. zum Teil zers. F. der nicht umkrystallisierten Substanz 264—266° nach vorheriger Verfärbung; swl. bis unl. in W., Bzl., A., Aceton, Chlf., Ä.; zers. sich auch zum Teil beim Lösen in NH_3 und Wiederausfällen durch CO_2 . Zeigt ausgeprägte Halochromie; färbt sich mit etwas Mineralsäure intensiv rot und löst sich dann in A. langsam mit gelber, bei Zusatz von W. in Orange umschlagender Farbe. NH_3 färbt rot, dann orange und löst schließlich, KOH löst intensiv gelb.

Isocinchomeronsäurediazid, $C_6H_3N(CON_2)_2$, aus dem Dihydrazid mit $NaNO_2$ und HCl; kleine, farblose Prismen (aus trockenem Ä.), F. 114° unter Zers., explodiert gleich darauf; geruchlos, reizt aber die Nasenschleimhaut. L. in Bzl., unl. in PAe., gegen W., worin es swl. ist, ziemlich resistent, so daß die Ferrosulfatrk. erst bei starkem Erhitzen auftritt. — Die Mutterlaugen von der Diaziddarst. enthalten eine stark s. Substanz, weißes, mikrokrystallinisches Pulver (aus W.), F. 307° unter Zers., gibt mit Ferrosulfat die Rk. der α -substituierten Pyridinderivate, reduziert ammoniakal. Silberlsg. nicht. — α, β -*Monoäthylurethylpyridylazid*, $C_6H_3N(CON_2)(NH \cdot CO \cdot OC_2H_5)$, aus trockenem Diazid mit absol. A. am Rückflußkühler; farblose Nädelchen (aus Chlf. oder Aceton), F. 153° unter Explosion, unl. in Ä. und PAe. — α, β -*Diäthylurethylpyridin*, $C_6H_3N(NH \cdot CO_2C_2H_5)_2$, entsteht bei ca. 16-stdg. Kochen des Diazids mit A.; Nadeln (aus A.), F. 198—199°, sl. in Chlf. u. Aceton, weniger in Bzl. und Ä., unl. in PAe. Weder Mono-, noch Diäthylurethan geben die Ferrosulfatrk. — α, β -*Methylurethylpyridylazid*, aus dem Diazid bei $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen mit absol. CH_3OH ; weiße Nädelchen (aus Chlf.), explodiert bei raschem Erhitzen bei 80—100°, schm. bei langsamem Erhitzen nach Verfärbung über Gelb, Orange und Braun über 270° ohne Verpuffung; l. in Aceton u. Bzl., unl. in Ä. und PAe., aus A. unverändert krystallisierbar. — 8—10-stdg. Kochen des Monomethylurethans mit CH_3OH führt zur B. von α, β -*Dimethylurethylpyridin*; farblose Nädelchen (aus A.), F. 206—207° unter Zers., l. in Chlf., Aceton, Bzl., Eg., unl. in W., Ä. u. PAe.; gibt keine Rk. mit Ferrosulfat.

Durch 3-stdg. Kochen des Urethans mit HJ (D. 1,8—1,9) erhält man das in HJ wl. *Jodhydrat des α, β -Diaminopyridins* in hellgelben Nädelchen und Blättchen, wl. in absol. A., in kleinen Mengen aus A. unter partieller Zers. umkrystallisierbar. — Zur Isolierung der freien Base, $C_5H_7N_3 = II$, kocht man das Jodhydrat mit konz.,

was. Pottaschelsg. u. Bzl. im Kohlensäurestrom; farblose Nadeln (aus A. oder Bzl. mit Lg.), F. 107—110°, färbt sich an der Luft und im Licht rasch rot; ll. in W., A., Aceton und Chlf., swl. in Ä., unl. in PAe. Gibt mit FeCl₃ eine intensiv rotgelbe Färbung, liefert keine Carbylaminrk. — HCl-Salz, aus dem Jodhydrat mit AgCl, farblose Nadeln, sl. in W. und A., verleiht diesen Lsgg., ebenso wie das freie Diamin, intensiv blaue Fluorescenz, durch die selbst Spuren der Substanz nachgewiesen werden können. Goldsalzlgg. werden reduziert, ammoniakal. Silberlgg. erst in der Wärme. C₆H₇N₃·H₂PtCl₆, goldgelbe Schüppchen, sehr leicht zersetzlich. — *Benzoylverb.*, aus dem Diamin mit KOH und Benzoylchlorid; farblose Nadeln (aus absol. A.), F. 229—230°, l. in Aceton, Chlf., Eg., unl. in Bzl., Ä. und W. (Monatshefte f. Chemie 34. 517—33. 28/3. 1913. [21/11.* 1912] Prag. Chem. Lab. d. deutschen Univ.)

HÖHN.

Physiologische Chemie.

W. Ruhland, *Kolloidchemische Protoplasmastudien.* (Aus der Pflanzenphysiologie der beiden letzten Jahre.) (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 30. 139; C. 1912. II. 1128.) Zusammenfassender Bericht über die den im Titel erwähnten Gegenstand betreffenden Arbeiten. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 12. 113—24. März. [13/3.] Halle a/S.)

RONA.

T. Furuya, *Über die Bestandteile der Beeren des Kuko (Lycium chinense Mill., Solanaceae).* Vf. konnte aus den Beeren der genannten Pflanze 0,0912% *Betain* isolieren. (Arbb. aus d. Pharm. Inst. d. Univ. Berlin 9. 117—20.) DÜSTERBEHN.

H. Thoms, *Das Öl der Mankettisamen.* Hellgelbes Öl von nußartigem Geruch und nicht unangenehmem Geschmack, beginnt sich bei -2° zu trüben und ist bei -8° butterartig, zeigt im ZEISSschen Butterrefraktometer sehr starke Zerstreuung, ist opt.-inakt., SZ. 0,62, VS. 195,2, REICHERT-MEISZLSche Zahl 1,085, Polenskezahl 0,603, Jodzahl 130,4, HEHNERSche Zahl 98,5, F. der Fettsäuren 40°, Jodzahl derselben 140,7, AZ. 18,4, Acetylsäurezahl 163,2. Die im Mittel 1,47 g schweren Samen lieferten durch Extraktion mit Ä. 40% Öl, SZ. 0,03, VZ. 191,95, Jodzahl 129,9. — Das untersuchte Rohöl bestand aus dem eingangs beschriebenen Öl, einer wss. Fl. und einer zwischen beiden Fl. eingelagerten festen Schicht, die an PAe. ein halbfestes Fett, F. 33°, SZ. 1,5, VZ. 195,2, Jodzahl 90,27, abgab. — Das durch Ä. extrahierte Öl erwies sich als ungiftig. Stamm-pflanze: Ricinodendron Rautanenii Schinz, Euphorbiaceae. (Arbb. aus d. Pharm. Inst. d. Univ. Berlin 9. 225—27.)

DÜSTERBEHN.

Karl Riemer, *Kashiwagidiastase.* Die Unters. des genannten, durch Kultur von Aspergillus oryzae auf Reis gewonnenen Enzyms ergab, daß bei der Einw. von 1 Tl. Kashiwagidiastase auf 500 Tle. Kartoffelstärke 64% derselben verzuckert werden. (Arbb. aus d. Pharm. Inst. d. Univ. Berlin 9. 206—7.) DÜSTERBEHN.

T. Furuya, *Über die Bestandteile, die in der Wurzel der Stemon sessilifolia Miguel, Stemonaceae, enthalten sind.* Die aus der Provinz Nara, Japan, stammende pulverisierte Wurzel wurde mit k. A. extrahiert, der A. verdampft, der zurückbleibende Extrakt in wenig W. gel., die Lsg. filtriert, das Filtrat mit Bleiacetat ausgefällt, die Fl. wiederum filtriert, das Filtrat mit Essigsäure angesäuert und das überschüssige Bleiacetat durch H₂S entfernt. Das Filtrat des PbS-Nd. wurde mit Na₂CO₃ alkal. gemacht, mit Bzl. ausgeschüttelt und der Benzollsg. das Alkaloid durch 2,5%ig. HBr, bezw. 2,5%ig. HCl entzogen. Das Bromhydrat, C₁₀H₃₁O₆N·HBr,

bildete ein weißes, geruchloses Krystallpulver, F. 258—259°, ll. in W., A. und Methylalkohol, swl. in PAe. Das Chlorhydrat, ein weißes Krystallpulver, F. 244 bis 247° unter Zers., ist im Gegensatz zum Bromhydrat leicht zers. Das aus dem Bromhydrat in Freiheit gesetzte Alkaloid $C_{19}H_{31}O_2N$, vom Vf. *Hodorin* genannt, war nicht krystallisiert zu erhalten. Ausbeute 0,0126%. (Arbb. aus d. Pharm. Inst. d. Univ. Berlin 9. 112—16.)

DÜSTERBEHN.

Frederich B. Power und Henry Browning jun., *Chemische Untersuchung von Euphorbia pilulifera*. *Euphorbia pilulifera* Linn. ist ein einjähriges Kraut aus der Familie der Euphorbiaceen, welches durch die ganzen Tropen verbreitet ist. Die Pflanze wird in ihrer Heimat als Mittel gegen alle möglichen Krankheiten benutzt, vor allem gegen Asthma, Bronchitis u. andere Krankheiten der Respirationsorgane. Die lufttrockene Droge gab bei sukzessiver Extraktion an PAe. (Kp. 35 bis 50°) 1,85%, Ä. 1,60%, Chlf. 0,80%, Essigester 4,09%, A. 6,50% ab. Zur chemischen Analyse diente das alkoh. Extrakt. Nach näher angebenem Verf., betreffs dessen auf das Original verwiesen werden muß, konnten folgende Verbb. isoliert werden: Ein hellgelbes äther. Öl (3,7 g aus 20 kg Droge), Kp. 235—260°, welches die Furfurolrk. gibt; *Gallussäure*, $C_7H_6O_6$, *Quercitin*, $C_{15}H_{10}O_7$, F. 308—310° und eine neue phenolartige Verbindung von der Bruttoformel $C_{38}H_{18}O_{15}$. Feine Nadelchen, die bei 340° noch nicht schmelzen, unl. in Chlf., Bzl., hochsiedendem PAe., wl. in w. W., A. und Eg., ll. in Pyridin. Außerdem wurden geringe Mengen eines Zuckers isoliert, dessen d-Phenylglucosazon bei 218—220° schmilzt, *Triacontan*, $C_{30}H_{62}$, Spuren von *Cerylalkohol*, $C_{27}H_{56}O$, ein *Phytosterin*, flache Nadelchen vom F. 132—133°, *Phytosterolin* (*Phytosterin*glucosid), dessen *Acetyl*derivat Nadelchen vom F. 161—162° bildet. Durch Hydrolyse wurde daraus das Glucosid rein gewonnen, farblose Nadelchen aus verd. Pyridin, F. 297° unter Zers. Die Analyse spricht für die Formel $C_{33}H_{56}O_6$. Ferner wurden isoliert *Jambulol*, $C_{16}H_3O_4(OH)_6$, farblose Nadelchen aus Pyridin, die bei 328° sintern, F. 331°, *Melissinsäure*, $C_{30}H_{60}O_2$, und ein Gemisch von Fettsäuren, das hauptsächlich aus *Palmitin*, *Olein*- und *Linol-säure* besteht. Als wichtigster Bestandteil von *Euphorbia pilulifera* wurde ein neuer Alkohol *Euphosterol*, $C_{25}H_{39}OH$, gewonnen. Nadelchen aus hochsiedendem PAe., F. 274—275°. Wird seine Lsg. in Chlf. und etwas Essigsäureanhydrid tropfenweise mit 5 Tropfen H_2SO_4 versetzt, so entsteht eine rote Färbung, die allmählich in Schwarz übergeht. Allem Anscheine nach gehört der Alkohol zu der homologen Reihe der allgemeinen Formel $C_nH_{2n-10}O$, zu welcher auch die früher von POWER beschriebenen Alkohole Androsterol, $C_{30}H_{50}O$, Homoandrosterol, $C_{34}H_{44}O$, Taraxasterol, $C_{30}H_{48}O$ und Homotaraxasterol, $C_{25}H_{40}O$, gehören. — *Acetyleuphosterol*, $C_{25}H_{38}O \cdot CO \cdot CH_3$, farblose Nadelchen aus hochsiedendem PAe., F. 295—297°, $[\alpha]_D + 8,2^\circ$. — *Bromacetyleuphosterol*, Nadelchen aus Essigester + A., F. 183—186°. (Pharmaceutical Journ. [4] 36. 506—10. 12/4. London E. C. Wellcome Chem. Research Lab.)

GRIMME.

Th. Bokorny, *Über den Einfluß verschiedener Substanzen auf die Keimung der Pflanzensamen. Wachstumsförderung durch einige*. I. Mitteilung. (Vgl. S. 641. 642. 1298.) Die Verss. demonstrieren die Beeinflussung der Keimung verschiedener Samen durch eine große Zahl von anorgan. Salzen bei wechselnder Konzentration. Die Keimlinge wurden auf Fließpapier gezogen und mit der betreffenden Salzlsg. übergossen, ohne Zusatz sonstiger Nährstoffe. Gleichzeitig mit dest. W. angesetzte Keimlinge dienten zum Vergleich. Die Ergebnisse bestehen in einer großen Zahl von Einzelangaben, die eine zusammenfassende Darst. ausschließen. Die meisten Salze wirken schädlich; die wenigen Fälle von Förderung der Keimung sollen in nachstehender Anführung der untersuchten Salze besonders bemerkt werden. Zur Anwendung kamen: $CuSO_4$ (wirkt fördernd auf Gerste in einer Konzentration von

0,0025%, auf Kresse bei 0,005%), HgCl_2 (fördert Kresse bei 0,0005%), MnSO_4 , ZnSO_4 , FeSO_4 , CdSO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, K_2CrO_4 (fördert bei 0,01% Bohnen und Linsen), AuCl_3 , NaNO_3 , KNO_3 , NH_4NO_3 , KCl , NH_4Cl , NaCl , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, CaCl_2 , NH_3 , NaOH , KOH , sowie Hydroxylaminchlorid (fördert bei 0,01% die Keimung der Gerste). (Biochem. Ztschr. 50. 1—48. 11/4. [23/2.]) RIESSER.

Th. Bokorny, *Über den Einfluß verschiedener Substanzen auf die Keimung von Pflanzensamen. Wachstumsförderung durch einige.* (Vgl. vorst. Ref.) Die weiteren Unterss. behandeln zunächst den Einfluß einer Reihe von Basen auf die Keimung verschiedener Samen. *Anilin* u. einige seiner Salze, *Tetraäthylammoniumhydroxyd*, *Äthylamin* u. *Phenylhydrazin* wurden angewandt. Daran schließen sich Verss. mit NaF , HF , *Oxalsäure*, mit KClO_3 , KMnO_4 u. Jod als oxydierenden Substanzen. Endlich wurde die Wrkg. von H_2SO_4 , H_3PO_4 , $\text{B}(\text{OH})_3$, H_2SO_3 , HNO_2 , *Pikrinsäure*, *Nitroglycerin* u. vor allem von *Schwefelkohlenstoff* untersucht. In einigen Fällen dienten Verss. mit Algen und mit Hefe der Ergänzung der Ergebnisse; auch die Wrkg. einiger Lsgg. auf Topfpflanzen wurde gelegentlich untersucht. Von den zahlreichen Einzelangaben seien hier nur diejenigen über eine fördernde Einw. aufgeführt. *Anilin* wirkt bei 0,0025% fördernd auf Gerste und Kresse, *Phenylhydrazin* auf Kresse bei 0,005%, *Tetraäthylammoniumhydroxyd* bei 0,05% auf Gerste u. Kresse, HF bei 0,001% auf Erbsen, Linsen, Gerste, endlich *Schwefelkohlenstoff* bei 0,005% auf Gerste. (Biochem. Ztschr. 50. 49—86. 11/4. [23/2.]) RIESSER.

Th. Bokorny, *Über den Einfluß verschiedener Substanzen auf die Keimung der Pflanzensamen. Wachstumsförderung durch einige.* III. Mitteilung. (Vgl. vorst. Ref.) *Methylalkohol* fördert in Konzentrationen von 0,5—2% das Wachstum der Keimlinge. *Äthylalkohol* ist schädlicher und fördert gar nicht. Durchaus schädlich sind *Propylalkohol*, *Isobutylalkohol*, *Amylalkohol* und *Amylacetat*. *Methylal* ist für Topfpflanzen von Kohl selbst in einer Konzentration von 1% noch unschädlich, und 0,1% *Oxymethylsulfonsaures Na* kann Keimlingen sogar, nach Entfernung der Kotyledonen, als Nährstoff dienen. *Formaldehyd* selbst ist dagegen nur schädlich, *Ameisensäure* ebenfalls. (Biochem. Ztschr. 50. 87—118. 11/4. [23/2.]) RIESSER.

G. A. Borowikow, *Über die Ursachen des Wachstums der Pflanzen.* II. Mitteilung. (Vgl. S. 820.) Die früheren Verss. des Vfs. über die Wrkg. einer Reihe anorganischer Verbb. auf die Wachstumsgeschwindigkeit von *Helianthus* führten zu der Anschauung, daß im allgemeinen diejenigen Verbb., welche die Hydratation der Kolloide fördern oder vermindern, das Wachstum beschleunigen oder verlangsamen. Die Fortsetzung dieser Verss. befaßt sich mit der Einw. organischer Basen u. amphoterer Elektrolyte, wobei die Angaben von **HANDOWSKY** (Biochem. Ztschr. 25. 510; C. 1910. II. 397) über die Wrkg. dieser Substanzen auf die Hydratation des Eiweißes als Vergleichsmaterial dienen.

Organische Basen, wie *Piperidin*, *Triäthylamin*, *Pyridin* und *Harnstoff* fördern das Wachstum ebensowenig wie die anorganischen Basen; meist sind sie sogar wirkungslos und verhalten sich somit den Erdalkalien gleich, deren hemmende Wrkg. auf die Hydratation des Eiweißes, besonders des Säureeiweißes bekannt ist. Bei der Beurteilung dieser Ergebnisse muß man nicht außer acht lassen, daß das Plasmaeiweiß wohl als Säureeiweiß und nicht als neutrales Eiweiß zu betrachten ist. Hinsichtlich der Wrkg. schwacher Basen und amphoterer Elektrolyte gilt die Gesetzmäßigkeit, daß mit abnehmender Basendissoziationskonstante und zunehmender Säuredissoziationskonstante das Wachstum gefördert wird, was wiederum zu der Wrkg. auf die Hydratation des Eiweißes in Parallele steht: mit wachsender Säuredissoziationskonstante der zugesetzten Ampholyte fällt nach **HANDOWSKY** die

innere Reibung des Eiweißes, die Zahl der positiven Eiweißionen nimmt zu. Basenzusatz erniedrigt die Hydratation des Säureeweißes; ebenso wird die fördernde Wrkg. verdünnter HCl auf das Wachstum durch Zusatz basischer Substanzen gehemmt. Ein Gegensatz zwischen dem Verhalten von Säureeweiß und den Wachstumsbedingungen bei *Helianthus* scheint in der Wrkg. der Salze schwacher wie starker organischer Basen vorhanden zu sein. Diese fördern nämlich alle das Wachstum, während sie andererseits, nach HANDOWSKY, die Hydratation des Eiweißes herabsetzen. Eine Erklärung findet Vf. in der Beobachtung, daß in den Salzen schwacher Basen das Wachstum ebenso stark gefördert wird wie in den Lsgg. der entsprechenden SS., und daß die Salze starker Basen in hohen Konzentrationen hemmend, in niederen Konzentrationen fördernd wirken. Daraus geht hervor, daß die Wrkg. von der hydrolytischen Spaltbarkeit abhängt, die ihrerseits von der Stärke der salzbildenden Base beeinflußt wird. Damit steht im Einklang, daß die fördernde Wrkg. von SS. durch die Salze schwacher Basen, auch in starken Konzentrationen, verstärkt, durch Salze starker Basen aber abgeschwächt wird. Es lassen sich also auch diese Erscheinungen mit den Gesetzen der Hydratation des Eiweißes in Einklang bringen. (Biochem. Ztschr. 50. 119—28. 11/4. [17/2.] Odessa. Botan. Lab. d. Univ.)

RIESSER.

Henri de Waele, *Die thromboplastische Wirkung ist allen Stoffen eigen, die in das Blut eingeführt werden.* Vf. prüfte kolloide Metalle, HCl, KJ, Chinin und Cocainchlorhydrat, Salvarsan, Atoxyl, Antipyrin, Coniin, A., Saccharose, Olivenöl auf ihr thromboplastisches Vermögen und schließt aus den Resultaten, daß jede beliebige Subst., welche in das Blutplasma hineingebracht wird und sich dort zu verbinden fähig ist, thromboplastisch wirkt. Auf diese thromboplastische Phase folgt die antithrombische usw. Die ganze Erscheinung läßt sich durch Kurven darstellen, welche volle Ähnlichkeit besitzen mit den für Proteine, Toxine, Schlangengifte, Organextrakte beschriebenen (S. 1027—29). Eine zu geringe Dosis wirkt thromboplastisch, ruft aber nur eine geringe Antithrombinsekretion hervor; eine zu große Dosis wirkt so heftig und so schnell thromboplastisch, daß das Tier an dem Iktus akut zugrunde geht.

Obwohl die thromboplastische Wrkg. obiger Subst. das anaphylaktische Syndrom nachahmt, ist man nicht berechtigt hier das Wort „Anaphylaxie“ anzuwenden. Denn diese Stoffe verbinden sich direkt, während die Proteine nur sehr wenig wirksam sind und zur Entfaltung ihrer Wirkung die Gegenwart eines spezifischen Zwischenkörpers (Aminosäure) brauchen (Status anaphylacticus). Bei diesem spielen die Proteine eine wichtige Rolle. Er wird hervorgerufen 1. durch die Ernährung: natürliche Anaphylaxie gegen die verschiedenen Nahrungsproteine, die das betreffende Tier gewöhnlich zu sich nimmt; 2. durch die Sekretions- und die Abbauprod. der Gewebe; 3. durch parasitäre Prodd. und 4. allerhand Proteine. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 17. 314—32. 3/4. [27/1.] Gent. Physiol. Lab. d. Univ.)

PROSKAUER.

Edgard Zunz, *Untersuchungen über das proteoklastische Vermögen des Blutes im Verlaufe der Anaphylaxie.* Nach einer intravenösen Ochsen Serum einspritzung besitzt das Blut des im Anaphylaxiezustande befindlichen Hundes ein relativ erheblich vermehrtes proteoklastisches Vermögen für die Proteine des Ochsen serums; diese Zunahme verschwindet während des anaphylaktischen Shoks. Die Veränderungen des proteoklastischen Vermögens genügen keineswegs zur völligen Erklärung des Anaphylaxiezustandes. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 17. 241—98. 3/4. 1913. [10/12. 1912.] Brüssel. Therap. Inst. d. Univ.)

PROSKAUER.

N. Sukiennikowa, *Ein experimenteller Beitrag zur „Anaphylatoxin“-Frage*. Beim Gebrauche des Hühnereiweißes als Antigen gelingt es aus dem Kaninchenantiserum u. Antigen in vitro ein Gift zu bekommen, welches dem FRIEDBERGERschen Anaphylatoxin entspricht. Das Hühnereiweißanaphylatoxin unterwirft sich nicht den Gesetzen der Vaccination, welche den Anaphylatoxieerscheinungen eigen sind. Es ist infolgedessen möglich, daß die von ihm hervorgerufenen Erscheinungen nicht in die Reihe der Anaphylaxierkk. gehören, sondern durch andere, noch unbekannte Bedingungen verursacht werden. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 17. 304—13. 3/4. [20/12.] Paris. Insf. Pasteur.] PROSKAUER.

A. Bessemans, *Beiträge zum Studium der Anaphylaxie*. Im Verlaufe der anaphylaktischen Krise ergibt sich eine Abnahme des Alexins, die besonders das Mittelstück beeinflußt, eine Tatsache, die die Annäherung des innersten Verhältnisses der anaphylaktischen Krise mit der Erscheinung der Komplementablenkung bedingt. — Im Verlaufe der *Peptonvergiftung* geht ebenfalls eine Verringerung des Komplementes vor sich; diese ist jedoch nicht auf denselben Prozeß zurückzuführen. Es läßt sich feststellen, daß dieselbe nicht nach demselben Schema, wie die durch Anaphylaxie verursachte, zustande kommt. Die Verringerung bezieht sich auf beide Bestandteile des Alexins, während sie sich vorzugsweise im Endstück äußert. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 17. 333—53. 3/4. [31/1.] Löwen. Bakteriolog. Inst. von Prof. BRUYNOGHE.) PROSKAUER.

R. von Zeynek, *Über den blauen Farbstoff aus den Flossen des Crenilabrus pavo*. (Vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 36. 568; C. 1902. II. 1423.) Zur Isolierung des Farbstoffes extrahiert man die intensiv blau gefärbten, rasch mit W. gereinigten Flossen des Fisches zunächst mit Aceton und Ä. bei Zimmertemp., wobei ein rotgelbes, am Licht unter teilweiser Krystallisation ablassendes Öl in Lsg. geht (die Krystalle sind ll. in Chlf.; die Lsg. gibt mit Essigsäureanhydrid u. etwas H_2SO_4 eine intensiv rote, nach einigen Minuten in intensives Blaugrün übergehende Färbung), übergießt dann mit dest. W., das den Farbstoff bald in Lsg. bringt, u. fällt durch Zusatz von 6—8% Ammoniumsulfat. Auch durch $MgSO_4$, NH_4Cl und $NaCl$ ist der amorphe Farbstoff ohne Zers. fällbar, nur muß dabei jede Spur einer s. Rk. ausgeschlossen sein, weil sonst rasch Verfärbung in Grün eintritt. Die klare blaue Lsg. zeigt im Spektroskop neben einer diffusen Verdunklung eine starke Auslöschung zwischen $\mu\mu$ 678—635. Extinktionskoeffizienten für die verschiedenen Wellenlängen siehe Original. Im Ultraviolett zeigen weder Crenilabrusblau selbst, noch seine Zersetzungsprodd. einen scharfen Absorptionsstreifen; Minimum der Lichtauslöschung zwischen $\mu\mu$ 460—430, dann folgt eine bei konz. Lsgg. scharf bei $\mu\mu$ 400 ansteigende und über $\mu\mu$ 330 hinausreichende Absorption; bei verdünnteren Lsgg. tritt die Auslöschung allmählich bei $\mu\mu$ 394—386 ein.

Die wss. Lsg. des Crenilabrusblau reagiert neutral, ist nicht fadenziehend, verändert ihre Farbe nicht im diffusen Tageslicht. Der Farbstoff ist nicht dialysierbar und verändert sich nicht bei der Dialyse: durch Fäulnisbakterien wird er unter Auftreten von Indolgeruch mißfarbig. Die dialysierte Lsg. gibt beim Trocknen im Vakuum über H_2SO_4 einen amorphen, rein blauen Rückstand, der erst nach langem Aufbewahren den Farbton in blaugrün u. die Löslichkeit ändert; der Farbstoff wird nach mehreren Monaten analog wie Hämoglobinpräparate unl. in W. u. verd. Salzlgg. Die Lsg. des schon veränderten Farbstoffes zeigt den Absorptionsstreifen in Rot nur undeutlich, dafür ist eine diffuse Lichtauslöschung in Grün aufgetreten. Die Fettlösungsmittel Ä., Chlf. etc. lösen weder den Farbstoff noch seine Zersetzungsprodd. Die Alkaloidreagenzien, Phosphorwolframsäure, Phosphormolybdänsäure, Kaliumquecksilberjodid, Kaliumwismutjodid, Gerbsäure und etwas $NaCl$,

fällen bei Ggw. einer Spur S. vollständig mit blaugrüner Farbe. Alkohol fällt den Farbstoff von einer Konz. von ca. 70% ab grün u. wasserunlöslich, reines Aceton fällt ohne Veränderung; essigsäure Ferrocyankaliumlg. gibt nach Zusatz von etwas NaCl eine vollständige Fällung. Eine neutrale, schwach salzhaltige Lsg. des Farbstoffes wird bei ca. 56° blaugrün, trübt sich bei ca. 75° u. scheidet bei ca. 77° den Farbstoff in grünen Flocken aus; analog verläuft die Koagulation bei Ggw. von wenig Essigsäure. — Mit viel Lauge wird die blaue Lsg. hellgrün, dann bei Zusatz von etwas Kupfersulfatlg. blau; beim Kochen nach Zusatz der Lauge tritt die Biuretrk. mit violetter Farbe auf. MILLONS Reagens gibt eine grüne Fällung; beim Kochen mit verd. MILLONSchen Reagens wird die Probe zunächst braun, schließlich intensiv rot. H. alkal. Bleislg. gibt Bräunung, später Ausscheidung von PbS. — MOLISCHS Rk. mit α -Naphthol gibt beim Unterschichten mit konz. H_2SO_4 einen rotvioletten Ring, während beim Unterschichten der Farbstofflg. mit konz. H_2SO_4 allein eine viel schwächere Violettfärbung entsteht. HNO_3 verursacht eine Fällung von rotvioletter Farbe, die bald rotgelb, beim Kochen intensiv gelb, bei nachfolgendem Laugenzusatz orange wird.

Das Crenilabrusblau ist durch seine Rkk. als Chromoproteid charakterisiert. Die weiteren Verss. zielen auf nähere Charakterisierung des färbenden Komplexes. Mit verd. Hydrazinhydrat, $(NH_4)_2S$ oder H_2S , blaßt der Farbton nur langsam ab; nach mehrtägiger Einw. von H_2O_2 verschwindet er unter B. eines weißen Nd. Verd. SS. färben die Farb- lsg. grün, beim Aufkochen gelbgrün; nach der Neutralisation entsteht ein den Farbstoff enthaltender Eiweißnd. Verd. wss. SO_2 blaßt den Farbstoff erst nach einiger Zeit aus. Zusatz von konz. H_2SO_4 zur Lsg. gibt einen erst gelbgrünen, rasch über intensives Kornblumenblau in Violett übergehenden Ton. Beim Kochen der durch HCl gelbgrün gewordenen Lsg. tritt eine intensive Indigoblaufärbung auf, die nach langem Kochen mit konz. HCl unter B. eines melaninartigen Nd. verschwindet. Laugen erteilen der Crenilabrusblaulsg. eine hellgrüne, in einigen Tagen zu hellgelb verblassende Farbe; durch Neutralisation nach kurzer Laugenwrkg. erfolgt partielle Restitution des Farbstoffes unter flockiger Fällung. Erwärmen des Blau mit chlorhaltiger HCl bewirkt erst Auftreten einer intensiven Purpurfarbe, später Entfärbung; nach dem Abdampfen bleibt ein farblosler Rückstand, der sich mit NH_3 rauchbraun, mit Lauge orange färbt. Eine verd., mit Essigsäure neutralisierte Hypochloritlg. gibt eine hellviolette Färbung mit scharfen Absorptionsstreifen bei ca. $\mu\mu$ 510—480, mit größeren Mengen Hypochlorit oder Chlorwasser wird die Färbung rasch hellrot u. verschwindet dann.

Der Farbumschlag mit SS. beruht auf Zers., da sich die ursprüngliche Färbung durch Neutralisation nur in geringem Maße wieder herstellen läßt. Die grüne Lsg. zeigt vor dem Spektroskop starke Lichtauslöschung in Rot. Die mit h. HCl entstehende indigblaue Lsg. wird durch NaCl oder $(NH_4)_2SO_4$ gefällt; das farblose Filtrat gibt eine positive Biuret- und Millonprobe. Die Ndd. verhalten sich gegen Reagenzien wie das Crenilabrusblau selbst, nur die Bleisulfidrk. ist geringer als die des Ausgangsmateriales. Die prosthetische, chromophore Gruppe wird demnach beim Abbau des Eiweißkomplexes vorerst nicht als solche losgelöst, sondern bleibt noch in Verb. mit einem Teil des Eiweißmoleküls. Durch h. W. wird die chromophore Gruppe alteriert, denn das in der Hitze koagulierte Crenilabrusblau gibt beim nachfolgenden Kochen mit 2—5%ig. HCl nur mehr schmutziggrüne Färbungen u. Ndd. Die durch Laugenwrkg. entfärbten Proben geben mit sd. HCl nur einen hellroten Farbenton.

Bei längerem Erwärmen von Crenilabrusblau mit konz. HCl oder H_2SO_4 entsteht reichlich grünschwarzes oder blauschwarzes „Melanin“, gelbgrün l. in Laugen, gibt mit k. HNO_3 eine rotviolette, bald ablassende Färbung. Verss. zur Isolierung der prosthetischen Gruppe durch Pepsinverdauung ergaben kein Resultat. Der mit

sd. verd. HCl entstehende Körper ist gegen Pepsinwrkg. sehr resistent; Tryptophan ist demnach wahrscheinlich nicht darin enthalten. Ebensovwenig konnten Kohlenhydrate, Guanin oder andere Purine aus dem Farbstoff isoliert werden. Dest. des blauschwarzen Melanins im Vakuum ergab weder Indigo noch Anilin. — Vielleicht ist das blaue Säurekochungsprodukt vom Crenilabrusblau verwandt mit den von ABDERHALDEN und GUGGENHEIM (Ztschr. f. physiol. Ch. 54 331; C. 1908. I. 870) aus tyrosinhaltigen Polypeptiden erhaltenen Farbstoffen. (Monatshefte f. Chemie 34. 535—51. 28/3. 1913. [12/12. 1912.*])
HÖHN.

A. Deutschland, *Biologische Gesichtspunkte zum Autolyseproblem.* Eine Zusammenstellung der wichtigsten Forschungsergebnisse. (Die Naturwissenschaften 1. 261—63. 14/3. Berlin.)
FÖRSTER.

L. Lichtwitz, *Neue Untersuchungen über Ernährungsprobleme.* Hinweis auf die Wichtigkeit accessorischer Substanzen der Nahrungsmittel, des *Oryzanins* und ihm ähnlicher Stoffe, mit deren Fehlen in der Nahrung Erkrankungen von der Art des Skorbut, der MÜLLER-BARLOWSchen Krankheit u. der Beri-Beri in Zusammenhang stehen. (Die Naturwissenschaften 1. 280—83. 21/3. Göttingen.)
FÖRSTER.

H. W. Bywaters und A. Rendle Short, *Aminosäuren und Zucker bei der Rektalernährung.* Eine kritische Betrachtung älterer Verss. mit Nähreinläufen aus peptonisierter Milch oder Eiern läßt eine Resorption zweifelhaft erscheinen. Will man eine gute Resorption erzielen, so müssen nicht Peptone, sondern tiefer abgebaute Eiweißpaltprodukte, Aminosäuren, verwendet werden. Gute Resultate wurden an Carcinomkranken erzielt, welche mit Aminosäurengemisch u. mit Milch, die 24 Stdn. der Pankreasverdauung ausgesetzt war, ernährt wurden. Einen Beweis für die gute Resorption bildet die hohe N-Ausscheidung im Harn. Dextrose wird bei rectaler Verabreichung besser wie Lactose resorbiert. Fett wird nur wenig verwertet. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 71. 426—45. 8/4. Bristol. Physiol. Lab. der Univ.)
GUGGENHEIM.

T. P. Shaw, *Die Verdauung beim Hühnchen.* Es wurden Extrakte aus Mundboden, Kropf, Magen und Pankreas von Hühnchen verschiedenen Alters bereitet, und es wurde die Einw. dieser Extrakte auf Stärke, Eiweiß und Fett studiert. Andere Tiere wurden mit abgewogenen Mengen bestimmter Nahrungsstoffe gefüttert, und es wurden Kropf, Magen, Duodenum u. Leber auf die Ggw. von Verdauungsprodd. (Stärke, Zucker, Pepton, Glykogen) untersucht. — In den Extrakten aus Mundboden wurde eine Amylase, in denen aus Magen ein proteolytisches Enzym, in denen aus Pankreas ein amylolytisches, proteolytisches und lipolytisches Enzym nachgewiesen. Im Kropf wurde kein Enzym aufgefunden. Glykogen war in der Leber des Hühnchens schon am 20. Bebrütungstage nachzuweisen. Die Leber wurde, wenn dem frisch ausgebrüteten Tier keine Nahrung verabreicht wurde, innerhalb von 24 Stdn. glykogenfrei; wurden die Hühnchen alsdann mit stärkehaltigem Material gefüttert, so trat nach 2 Tagen wieder Glykogen in der Leber auf. (Amer. Journ. Physiol. 31. 439—46. 1/4. MC GILL University.)
HENLE.

P. Glagolew, *Über Plasteinbildung.* I. Mitteilung. Vf. gibt in folgenden Sätzen eine Zusammenfassung seiner Ergebnisse. Die *Plasteinbildung* ist ein fermentativer Vorgang, da sie in Ggw. geringfügiger Mengen der verdauenden Fl. vor sich gehen kann, zum Eintritt der bestimmten Wrkg. eine bestimmte Rk. des Mediums erforderlich ist, und der Prozeß nach vorherigem Aufkochen der verdauenden Fl. nicht eintritt. Die Plasteinbildung, die durch Einw. von Labpulver Witte, natürlichem Magensaft und *Papayotin* hervorgerufen wird, stellt einen syn-

thetischen Prozeß vor, der von einer Abnahme der Menge der nach SÖRENSEN titrierbaren Aminosäuren begleitet ist. Die Plasteinbildung ist eine umkehrbare Rk., die von dem Verhältnis zwischen Fermentmenge, Konzentration und Rk. des Mediums abhängt. (Biochem. Ztschr. 50. 162—75. 11/4. [24/2.] St. Petersburg. Physiol.-chem. Lab. der medicin. Hochschule für Frauen.) RIESSER.

E. von Knaffl-Lenz und E. P. Pick, *Über das Verhalten der Plasteine im Tierkörper*. II. Mitteilung. *Plasteine als Antigene*. (I. Mitteilung S. 1531.) Durch intraperitoneale und subcutane Injektion der aus Wittepepton mit Pepsin aufgetrauten Plasteine gelang es, im Serum der behandelten Kaninchen die B. von Immunpräcipitinen anzuregen. Die Plasteine besitzen demnach bereits antigene Eigenschaften. Die erzeugten Immunprodukte sind jedoch nicht artspezifisch, sie reagieren nicht nur mit dem zur Vorbehandlung benutzten Plastein aus Wittepepton, sondern auch mit Plasteinen, die aus peptischen Abbauprodukten verschiedener tierischer Eiweißkörper hergestellt worden waren (Rinderpepton, Hundepepton). Die Abwesenheit einer Artspezifität bei den Plasteinen beweist, daß auch den als Ausgangsmaterial benutzten Peptonen keine Artspezifität zukommen kann. Die Arteigenheit geht also schon bei der Pepsinverdauung verloren. Die Plasteine erhalten auch keine artspezifischen Eigenschaften, wenn man sie der Einwrkg. der Pepsine verschiedener Tierarten (Katzen-, Hunde-, Kaninchenpepsin, Rinderlab) überläßt. Die nicht artspezifischen Plasteinimmunsera reagieren auch mit den Coctoseren verschiedener Tiere. Dies führt zur Annahme, daß schon infolge der Denaturierung der Sera durch Erhitzen Zustandsänderungen entstehen, welche die Artunterschiede der Eiweißkörper zum Teil verwischen, jedoch nicht aufheben, wie dies die strenge Artspezifität der Coctoimmunsera beweist. (Arch. f. exper. Pathol. u. Pharmak. 71. 407—25. 8/4. Wien. Pharmakol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Ludwig Disqué, *Beiträge zur Kenntnis der Bestandteile und Wirkungen des Rhizins von Podophyllum*. 2. Teil. *Podophyllum Merck und Podophyllotoxin* (vgl. PODWYSSOTZKI, Arch. f. exper. Pathol. u. Pharmak. 13. 29 und KÜRSTEN, Arch. d. Pharm. 229. 220) wurden in 1%ig. alkoh. Lsg. an Katzen subcutan injiziert, sowie in Pillenform per os gegeben. Toxische Dosen (ca. 0,01 g) bewirkten Enteritis, bisweilen Girbitis, erhöhte Schleimsekretion, Erbrechen, Lähmung mit nachfolgendem Tode (nach 1—2 Tagen). Bei Hunden wirkten 0,1 g Podophyllin purissimum Merck per os stets purgierend. In Verss. an Fistelhunden ließ sich die erhöhte Schleimsekretion demonstrieren. An Fröschen war 0,01 g per os und subcutan wirkungslos. (Sitzungsber. u. Abhandl. der naturforsch. Ges. zu Rostock [2] 5. 34 SS. 18/4. Sep. v. Vf. Rostock. Inst. f. Pharmakol. und physiol. Chemie.) GUGGENHEIM.

Th. Engwer, *Beiträge zur Chemio- und Serotherapie der Pneumokokkeninfektionen*. Das Äthylhydrocuprein (MORGENROTH, vgl. Berl. klin. Wehschr. 48. Nr. 34 u. 44; C. 1912. I. 591. 592; ferner S. 1357) zeigt seine chemotherapeutische Wrkg. nicht nur bei der Pneumokokkensepsis der Maus, sondern auch bei der experimentellen Pneumonie des Meerschweinchens; je nach der Schwere der Infektion wird, während die Kontrolltiere regelmäßig sterben, ein größerer oder kleinerer Prozentsatz der behandelten Tiere gerettet. Unter geeigneten Bedingungen verstärken sich die Wrkkg. des Äthylhydrocupreins und des Pneumokokkenimmunserums gegenseitig. Die Empfindlichkeit der Versuchstiere gegen die Giftwrkg. des Äthylhydrocupreins zeigt erhebliche Schwankungen, die mindestens zum Teil von der Außentemp. abhängig zu sein scheinen. Die Wrkg. des Äthylhydrocupreins beruht nicht auf Anregung der Phagozytose, sondern auf extrazellulärer

Abtötung der Pneumokokken. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 73. 194—204. Berlin. Inst. f. Infektionskrankh. „ROBERT KOCH“.) PROSKAUER.

N. J. Beresin, *Über den Einfluß der Gifte auf das isolierte Fischherz*. Vf. untersuchte folgende Gifte auf ihre Wirksamkeit auf das isolierte Herz vom Hecht: *Strophantin, Erythrophlein, Kaffein, Adrenalin, Nicotin, Pilocarpin, Chlf., Ä., Blausäure, Chinin, Veratrin*. Über die einzelnen Befunde vgl. Original. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 150. 549—68. 31/3. St. Petersburg. Pharm. Lab. d. Kais. milit. med. Akademie.) RONA.

Oskar Gros, *Über das Wesen der Oxalsäurewirkung*. Entgegen den Befunden JANUSCHKES (Arch. f. exper. Pathol. u. Pharmak. 61. 363; C. 1909. II. 2090) konnte das durch Natriumoxalat zum diastolischen Stillstand gebrachte Eskulentenherz, wenn die Vergiftung nur kurze Zeit gedauert hatte, durch Auswaschen mit einer kalkfreien Lsg. (0,7% NaCl + 0,006% NaHCO₃) wieder zum Schlagen gebracht werden. Die Erholung ist besser und rascher, wenn das Auswaschen nach der gleichen Vergiftungsdauer mit Ca-haltiger Fl. (Ringerlsg.) erfolgt, aber auch mit dieser ist die Erholung nach längerer Vergiftungsdauer nur unvollständig. Vf. kann daher die Ansicht, daß die Ca-Entziehung das schädigende Moment der *Oxalsäurevergiftung* bilde, nicht bestätigen. Er glaubt, daß es sich dabei wesentlich um eine spezifische Wrkg. des Oxalations handelt. Dafür spricht auch der Umstand, daß das Na-Citrat für das Froschherz giftiger ist als das Na-Oxalat, wie wohl sein Ca-Fällungsvermögen bedeutend kleiner ist. Die Giftigkeit scheint demnach hier in gleicher Weise an das Citration gebunden, wie beim Na-Oxalat an das Oxalation. (Arch. f. exper. Pathol. u. Pharmak. 71. 395—406. 8/4. Leipzig. Pharmakol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Josef Klein, *Über die sogenannte Mutation und die Veränderlichkeit des Gärvermögens bei Bakterien*. Man findet bei Stuhl- u. Urinunterss. oft Bakterien, die zunächst Milchzucker nicht zers. u. in Traubenzucker auch kein Gas bilden. Von diesen erlangt ein Teil diese Fähigkeiten nach kurzer Berührung mit der Lactose im künstlichen Nährboden wieder und muß als Colibacillen angesprochen werden. Es finden sich aber auch, seltener allerdings, Stämme, die als mutierende Arten im Sinne der seit MASSINI gebräulichen Bezeichnung (Arch. f. Hyg. 61. 250; C. 1907. II. 828) aufzufassen sind. Ihr charakteristisches Merkmal, durch das sie zu diagnostizieren sind, ist die Knopfbildung auf Milchzuckeragar. Schließlich gelangten 2 wiederum anders geartete Stämme zur Beobachtung, die auch die Lactose nicht sofort zers. können, sondern unter den gewählten Bedingungen, auf einem flüssigen Nährboden mit 0,5% Milchzucker, dazu 3—4 Tage gebrauchen. Die Keime haben dann ihre Fähigkeit erworben u. vererben sie bei steter Berührung mit Milchzucker weiter. Entzieht man sie aber seinem Einflusse, so schwindet auch leicht das Gärvermögen der Keime wieder. Von diesen beiden Stämmen bietet einer zugleich noch die Eigenschaft, daß er sich Rohrzucker gegenüber in allen Punkten so verhält, wie die anderen auf Milchzucker mutierenden.

Die Unterss. der sog. mutierenden Stämme ergab — BURRIS Verss. bestätigend u. ergänzend (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 28. 322; C. 1910. II. 1831) —, daß bei ihnen jedenfalls nicht alle dieselben Erscheinungen eintreten, wie sie Dr. VRIES als charakteristisch für die Mutation bei höheren Pflanzen fordert. Die Zahl der auftretenden veränderten Individuen ist viel größer, mindestens über

50% bei den Bakterien, wahrscheinlich sogar 100%, während bei höheren Pflanzen nur 1—3% beobachtet wurden. Das Lactosevergärungsvermögen tritt nicht sprunghaft auf, sondern wird in allmählich zunehmendem Grad im Verlauf vieler Generationen ausgebildet. Zur Ausbildung der neuen Fähigkeit ist Vermehrung der Keime nötig; ohne Wachstum bleibt der Milchzucker ohne Einfluß auf die Mikroben. Die in Milchzucker Knöpfe bildenden Stämme werden durch kein anderes Kohlenhydrat dazu gebracht. Ein Stamm mit demselben Verhalten zu Rohrzucker wurde auch nur von diesem so beeinflußt. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 73. 87—118. Bonn. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

E. Küster und Rothaub, *Verlauf des Adsorptionsprozesses bei der Einwirkung des Phenols auf Bakterien*. Der Aufnahmeprozeß des Phenols durch Bakterien erfolgt rasch in den ersten Stunden der Einw., sehr langsam in den folgenden Stunden; er erreicht seinen Höhepunkt in dem Augenblick, in dem die Kapazität der Bakterien erschöpft ist. Eine bestimmte absolute Menge Phenol, sowie ein Minimum des Konzentrationsgrades ist unbedingt erforderlich, um den Tod der Bakterien herbeizuführen. Eine stärkere Konzentration bei derselben absoluten Phenolmenge beeinflußt lediglich die Geschwindigkeit des Prozesses. Der Beginn der Wiedererhöhung der Phenolkonzentration kündigt den Tod der Bakterien an. Die Wiederabgabe des früher von den Bakterien adsorbierten Phenols erfolgt in dem Maße, daß der ursprüngliche Konzentrationsgrad der Lsg. wieder erreicht wird. Bei Behandlung vorher abgetöteter Bakterien mit Phenollsg. wird eine bestimmte Menge des Phenols von den toten Bakterien adsorbiert und nicht wieder abgegeben. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 73. 205—22. Freiburg i. Br.) PROSKAUER.

Albert Berthelot und D. M. Bertrand, *Untersuchungen über die Darmflora. Über die mögliche Bildung von Ptomainen in saurer Flüssigkeit*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 1643. 1826; C. 1912. II. 857.) Der Bacillus aminophilus intestinalis vermag, wie Vf. im weiteren Verlaufe ihrer Unters. festgestellt haben, auch in schwach saurer Fl. (entsprechend 3%₀₀ Milchsäure) *Histidin* unter B. von *Imidazolyläthylamin* zu zerlegen. Man findet daher in der Darmflora von Personen, welche an schleimiger Enteritis oder Colitis erkrankt sind und sauer reagierende Faeces liefern, sehr häufig den oben genannten Bacillus. Die entcarboxylierende Wrkg. dieses Bacillus dürfte nicht auf Histidin beschränkt sein, sondern sich auf die verschiedenen, im Darm enthaltenen Aminosäuren und die sich von diesen ableitenden Ptomaine erstrecken. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1027—30. [31/3.*]) DÜSTERBEHN.

Hygiene und Nahrungsmittellehrie.

Josef Brunenthaler, *Über Formaldehyd und seine schädlichen Wirkungen*. Eine ausführliche Zusammenstellung der einschläglichen Literatur. (Ztschr. Allg. Österr. Apoth.-Ver. 51. 173—75. 5/4. Wien. Botan. Inst. der Univ.) GRIMME.

Th. Bokorny, *Pilzfeindliche Wirkung chemischer Stoffe. Chemische Konservierung*. Vf. faßt alles auf diesem Gebiete Veröffentlichte zusammen u. bespricht zunächst die Einteilung der Pilzgifte, ausgehend von der von A. LOEW aufgestellten Hypothese über aktives Albumin, seine B. und Zus. Er gibt eine tabellarische Übersicht der pilzfeindlichen Wrkg. verschiedener SS., die mit der chem. Kon-

stitution der Proteinstoffe zusammenhängt. Letztere gleichen in ihrem Charakter den Aminosäuren, d. h. sie können sich sowohl mit SS., als mit Basen verbinden u. salzartige Verbb. liefern. Eine zweite Serie von Tabellen enthält die Daten für die schädliche oder tödliche Konzentration der Basen, Farbstoffe, Salze, Oxydationsgifte, wie Chlor, Brom, Jod, KMnO_4 , KClO_3 , Chlorkalk, H_2O_2 , O_3 , Na_2CrO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, K_2CrO_4 , $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, KClO_4 , KJO_3 , der Alkohole, Aldehyde, Ketone, CO, äth. Öle, Geruchstoffe, wie CS_2 , Ä., Chlf., CCl_4 , Chloralhydrat u. von verschiedenen anderen organ. Stoffen, wie Nitrobenzol, p-Nitrotoluol, Toluol, Dibrompropionsäure, Dichloressigsäure, Amylchlorid u. -bromid, Nitroglycerin, Bromtoluol, Hexamethylentetramin, Helmitol, Hetol. Jede einzelne Verb. wird hinsichtlich der Art der Wrkg., der Konzentration u. Einwirkungsdauer, in welcher sie entwicklungshemmend oder vernichtend wirkt, besprochen. Den Schluß bildet die Äußerung über die Einschränkung von chem. Mitteln (Pilzgiften) durch Gesetze. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 37. 168—267. 29/3. München.)

PROSKAUER.

L. Lewin, *Schutzvorrichtungen gegen die Aufnahme von Blei an Bleischmelzkesseln*. (Vgl. S. 1712.) Bei Temp. eines Bleibades bis etwa 700° entweicht Bleidampf nicht. Bei jeder Hantierung an derartigen Bleiverhältnissen, gleichgültig, ob es sich um Verbleiungsarbeit durch Eintauchen von Objekten oder um Ausschöpfung des flüssigen Pb handelt, wird Pb, bezw. PbO in festem Zustande in sehr verschiedener Korngröße, herab bis zu dem feinsten Pulver, am Kessel verstreut. Deshalb ist die Möglichkeit der Bleiaufnahme in die Atmungsorgane der am Ofen Arbeitenden vorhanden. Vf. beschreibt, an der Hand von Abbildungen, Vorrichtungen, die diese Gefahr ausschalten. Die gleiche Prophylaxe, wie an Bleibädern, läßt sich an den Bleischmelzkesseln der Bleikabelpressen bestätigen. Eine Behaubung solcher Reservoirs für flüssiges Pb sollte behördlich als elementare Schutzmaßregel angeordnet werden. Vf. erläutert eine Art Behaubung, die sich als zweckentsprechend erwiesen hat. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 73. 161—65. Berlin.)

PROSKAUER.

L. Roos, *Tropfwein und Tresterwein*. (Vgl. S. 186.) Vf. weist die Einwendungen von ROUX (vgl. S. 950) als unberechtigt zurück. (Ann. des Falsifications 6. 129—31. März. L'Hérault. Weinversuchsstation.)

GRIMME.

P. Buttenberg, *Über Heringsalze*. Die deutschen Fischereien benutzen zum Einpökeln der Heringe 2 Sorten Salz: portugiesisches Seesalz oder inländisches Steinsalz (Sigmundshall bei Wunstorf, Hannover). Die Anschauungen über den Wert beider Sorten zu gedachtem Zwecke sind sehr geteilt. Um dies aufzuklären, sind Probesalzen und verschiedene Unterss. im Laboratorium, darunter auch der Heringsalze ausgeführt worden. Über den analytischen Befund der Salzunterss. wird berichtet; zur Unters. gelangten außer den beiden genannten Sorten noch englisches Siedesalz (wasserarm u. wasserreich), geschmolzenes Salz (wasserarm) und deutsches Salinensalz. Auf die Einzelheiten der Unters., sowie die allgemeinen Bemerkungen über die Gewinnung der Salzarten und die Bedeutung der einzelnen Salzbestandteile sei auf das Original verwiesen. Danach weisen die physikalischen Eigenschaften und die chemische Zus. erhebliche Verschiedenheiten auf; wenn auch der Gebrauchswert eines Fischsalzes zunächst von dem Gehalte an NaCl abhängt, so üben doch zweifellos auch die übrigen Bestandteile einen Einfluß aus, und es ist erklärlich, daß schon die Abweichung in der Zus. verschiedener Salze bei sonst gleichen Arbeitsbedingungen beim Einpökeln eine Ware von ganz verschiedenen Eigenschaften liefern kann. An neben NaCl vorhandenen

Salzen wurden festgestellt CaSO_4 , CaCl_2 , MgSO_4 , MgCl_2 , Na_2SO_4 . Es betrug der Gehalt der Salze an SO_3 , CaO und MgO in % bei:

	SO_3	CaO	MgO
portugiesischem Seesalz	1,767	0,472	1,096
Sigmundshaller Salz	1,324	0,662	0,127
deutschem Salinensalz	0,939	0,366	0,152
englischem Siedesalz, wasserarm . . .	0,334	0,280	0,024
„ „ wasserreich	0,276	0,216	0,030
geschmolzenem Salz	0,869	0,752	—

Es betrug ferner der Gehalt an Nebensalzen, Nebensalzen + Wasser und an NaCl in % bei:

	Nebensalze	Nebensalze + Wasser	NaCl
portugiesischem Seesalz	4,16	11,54	88,16
Sigmundshaller Salz	2,36	4,19	95,74
deutschem Salinensalz	1,56	1,69	98,13
englischem Siedesalz, wasserarm . . .	0,74	1,52	98,29
„ „ wasserreich	0,59	10,88	88,99
geschmolzenem Salz	1,67	1,70	98,13

(Mitteilungen des Deutschen Seefischereivereins 1913. Nr. 3. Sep. v. Vf. 16/4. 9 Seiten.) RÜHLE.

Eduard Spaeth, *Die künstliche Färbung unserer Nahrungs- und Genußmittel. VI. Mehl, Brot, Gries, Hirse, Puddingmehle, Paniermehl, Graupen, Reis.* (V. Mitteilung vgl. Pharm. Zentralhalle 53. 465; C. 1912. II. 740.) Umfassender Bericht an der Hand der einschläglichen Literatur über die Färbung der genannten Nahrungs- und Genußmittel, den Nachweis der künstlichen Färbung u. den Standpunkt der Gerichte. (Pharm. Zentralhalle 54. 237—48. 6/3. 266—72; 290—97. 20/3. 350—56. 3/4; 379—84. 10/4.) GRIMME.

Pharmazeutische Chemie.

L. F. Kebler, *Jodtinktur.* Nach der U. S. Pharmakopöe soll Jodtinktur einen Gehalt von ca. 6,86 g freiem Jod und 5,0 g KJ in 100 ccm enthalten. Die unsichere Bezeichnung ca. 6,86 und 5 g erfährt im Handel die weiteste Auslegung, denn Vf. weist an der Hand der Analysen von 50 Proben Jodtinktur nach, daß der Gehalt an freiem Jod zwischen 1,97 und 9,26 g, an KJ zwischen 0,0 u. 6,82 g schwankte. Vf. fordert eine genaue Gehaltsdefinition. (Amer. Journ. Pharm. 85. 153—55. April. [12/2.*] Washington. U. S. Dep. of Agricult. Bur. of Chemistry.) GRIMME.

P. Bohrisch, *Sirupus Ferri jodati.* Nach einer Besprechung der umfangreichen Literatur über die Herst., Haltbarkeit, Aufbewahrung und Gehaltsbestimmung des Jodeisensirups berichtet Vf. über seine eigenen Verss., auf Grund derer er zu folgenden Schlüssen kommt: Jodverluste lassen sich bei der Herst. am besten unter Anwendung von metallischem Eisen als Katalysator vermeiden, indem man das Eisenpulver nebst der vorgeschriebenen Menge W. in eine Porzellanmenschur gibt und dann das Jod unter Umrühren mit einem blank geputzten Eisenspatel hinzufügt. Die Rk. tritt stets gleichmäßig und ohne Auftreten von Joddämpfen ein. In kleinen, vollständig gefüllten, gut verschlossenen, dem direkten Sonnenlichte

ausgesetzten Fläschchen hält sich der so hergestellte Sirup mindestens ein Jahr lang fast unverändert, höchstens ist eine schwache Gelbfärbung zu konstatieren. Die Abspaltung von freiem Jod ist jedoch so gering, daß sie sich mit Stärkelsg. nicht nachweisen läßt. Zur Konservierung angebrochener Fläschchen mit Sirup hat sich ein Zusatz von 0,05% Citronensäure als äußerst wirksam gezeigt. (Pharm. Zentralhalle 54. 343—50. 3/4. 371—78. 10/4. Dresden.) GRIMME.

James Small, *Mitteilung über falsche Nur vomica-Samen*. Vf. berichtet über die Unters. einer Probe Nur vomia-Samen aus Burmah, welche überhaupt kein Strychnin enthielt. Äußerlich grün sind die Samen innen gelb gefärbt, während die echte Saat dunkelgrau und hornig aussieht. Der charakteristische bittere Geschmack der echten Droge fehlt vollkommen. Während die Haare der echten Saat eine zusammenhängende M. bilden, sind sie bei der falschen an den Enden gespalten. (Siehe Abbildung im Original!) Sonst sind die mkr. Bilder bei beiden gleich. Die für die echte Droge angegebenen Farbrkk. mit HNO_3 , $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$, 50%ig. H_2SO_4 mit und ohne Kaliumbichromat, KOH u. FeCl_3 treten auch bei der falschen ein. (Pharmaceutical Journ. [4] 36. 510—11. 12/4. [8/4.*] London.) GRIMME.

James Small, *Eine neue Verfälschung von Buccoblättern*. Vf. berichtet über eine neue Verfälschung der Buccoblätter, welche hauptsächlich dadurch charakterisiert ist, daß die charakteristischen Ölzellen und die Krystalle von Hesperidin und Calciumoxalat fehlen. Betreffs Einzelheiten wird auf das Original verwiesen. (Pharmaceutical Journ. [4] 36. 511. 12/4. [8/4.*] London.) GRIMME.

Mineralogische und geologische Chemie.

E. von Fedorow, *Die ersten Resultate des Studiums der Tabellen zur krystallochemischen Analyse*. Bei der weiteren Verarbeitung seiner krystallochemischen Tabellen (vgl. S. 1394) nimmt Vf. größere Gruppen, speziell den hypohexagonalen Typus vor. Den Grenzen der Syngoniearten kommt keine absolute Bedeutung zu, von einer solchen ist nur die Gleichheit der Winkelwerte. Isogonismus kann bei chemisch stark abweichender Konstitution u. krystallographisches Auseinandergehen bei gleichem chemischen Typus vorkommen. Jede Substitution gibt sich durch eine Änderung der Winkelwerte kund, isomorphe Glieder zeigen demnach keine vollständige krystallographische Übereinstimmung. Substanzen eines u. desselben streng abgegrenzten chemischen Typus können durch Krystalle aller möglichen Typen u. Modalitäten vertreten sein, von extrem negativen bis zu extrem positiven; in bestimmte krystallographische Grenzen zu stellen, kann nie gelingen. Zukünftige krystallochemische Forschungen sind demnach auf einem ganz anderen Grunde zu basieren. Vorläufig zeigt sich, daß die Symmetriegröße nicht gesetz-, sondern nur regelmäßig mit der stärkeren Komplikation der in bestimmten chemischen Typen substituierenden Radikale abnimmt, so daß die triklinen Glieder durch die komplizierteren der chemischen Reihe vertreten werden. Wenn komplizierte Substanzen beispielsweise tetragonal u. relativ einfache Derivate triklin sind, so sind solche Fälle eher Ausnahmen; der Grund liegt in etwas noch Unbekanntem, was aber mit der Kompliziertheit der chemischen Zus. einigermaßen verbunden ist. (Ztschr. f. Krystallogr. 52. 97—136. 1/4. Petersburg.) ETZOLD.

B. Lachmann, *Über einen vollkommen plastisch deformierten Steinsalzkrystall von Boryslaw in Galizien*. Bei der einleitenden allgemeinen Beschreibung des Vorkommens von Boryslaw kommt Vf. auf die Entstehung des Erdwaches (Ozokerit)

zu sprechen u. leitet dasselbe vom Petroleum her, welches die klaffenden Spalten füllte, das Nebengestein imprägnierte und allmählich wachsartig erstarrte, ein Prozeß, der noch jetzt vor sich geht. Als fertiges Produkt ist der Ozokerit und überhaupt die gesamte Zerrüttungszone von Boryslaw starkem Drucke ausgesetzt, wie die sogen. Matka, d. h. das bis 100 m. hohe Empordringen von Wachs in den Schächten, das starke Verdrehen mancher Schächte, das Zerdrücktwerden von Bohrröhren und Zerbreehen von Grubenhölzern beweisen. Meist zeigt das Wachs durch seine strähnige und gleichsam verknietete Beschaffenheit, daß es seine Lage geändert hat. In dem Wachs eingeschlossen und gleichzeitig mit dem Petroleum gebildet sind Steinsalzstücke, die nach ZUBER gelegentlich meterweit aus den Klüften in die Strecken momentan durch den Gebirgsdruck vorgetrieben werden. Vf. beschreibt einen langen, spitz zulaufenden, widerhornartig gebogenen u. mit Rillen versehenen Steinsalzkrystall, der offenbar in vollkommen plastischem Zustande aus einer kreisrunden, allmählich sich erweiternden Düse, wie Ton aus dem Mundstück einer Ziegelpresse, herausgedrückt worden ist. (Ztschr. f. Krystallogr. 52. 137—50. 1/4. Breslau.) ETZOLD.

C. Doelter und E. Dittler, *Bauxit oder Sporogelit*. Vff. weisen darauf hin, daß ihre Untersuchungsergebnisse und Anschauungen (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1912. 19. 104; Ztschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloide 9. 282; C. 1912. I. 748. 942. 1049) im Grunde genommen mit denen von KIŠPATIĆ (S. 1057) und TUĆAN (S. 124) vollständig übereinstimmen, nur in bezug auf die Namengebung bestehen Differenzen wie folgende Gegenüberstellung zeigt:

KIŠPATIĆ und TUĆAN:	DOELTER und DITTLER:
1. Sporogelit (kolloides Tonerdehydrat, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$)	1. Bauxit (kolloides Tonerdehydrat, $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$)
2. Bauxit (Gestein mit überwiegend Sporogelit) Sporogelitbauxit	2. Bauxitit (Gestein mit überwiegend Bauxit) Bauxitit
3. Diasporbauxit	3. Diasporite
4. Hydrargillitführende Sporogelit-, bezw. Diasporbauxite	4. Gibbsitite.

Vf. geben der Meinung Ausdruck, daß ihre Bezeichnungsweise als die ältere und einfachere den Vorzug verdient. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1913. 193—94. 1/4. Wien.) ETZOLD.

W. F. Hillebrand und H. E. Merwin, *Zwei Varietäten von Calciovoborthit(?) aus dem östlichen Utah*. Zwei vor etwa 10 Jahren von BOUTWELL gesammelte u. erwähnte Mineralien (U. St. Geol. Surv. Bulletin 260. 205—6) werden auf Grund damals mit sehr wenig Material durchgeführter Analysen nunmehr beschrieben, da augenscheinlich zu ihnen gehörige Stufen auch anderwärts gefunden worden sind. Die Beschreibung soll die Möglichkeit geben, neue Vorkommnisse zu identifizieren. 1. Gelbgrüne Varietät. Rosetten und schuppige Aggregate von pseudohexagonaler, nach dem optischen Verhalten monokliner Symmetrie. Analyse 1. — 2. Grünlichgelbe Varietät. Pseudomorph nach 1., oft auf dieser auch nur hauchartig dünne Überzüge bildend, so daß Analyse 2. möglicherweise ein Gemisch von 1. u. 2. darstellt. Vff. entscheiden sich dafür, daß beide Varietäten zusammengehören und durch teilweisen Ersatz von V_2O_5 durch As_2O_5 und von CuO durch CaO auseinander hervorgegangen sind. Die meiste Ähnlichkeit scheint mit dem noch recht wenig bekannten Calciovoborthit zu bestehen, dem DANA die Formel $4(\text{Cu}, \text{Ca})\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ gibt; jedenfalls ist es zunächst nicht berechtigt, an eine neue Spezies zu denken. Des Vergleichs wegen weisen die Vff. noch auf das von ANTIPOV

(N. Jahrb. f. Mineral 1909. II. 37—40; C. 1909. II. 1941) als turkestanischer Volborthit bezeichnete Mineral u. auf NENADKEWITSCHS Turanit (Bull. Acad. St. Pétersbourg 1909. 185—86; C. 1909. I. 1112) hin.

	V ₂ O ₅	As ₂ O ₅	P ₂ O ₅	CuO	CaO	BaO	MgO	K ₂ O + Na ₂ O
1.	30,6	1,1	0,3	48,4	3,9	2,7	0,3	0,7
2.	16,0	17,2	0,8	37,1	15,3	2,3	0,5	0,2

	H ₂ O unter 105°	H ₂ O über 105°	CO ₂	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Mn ₂ O ₄ + Co ₂ O ₄ + Al ₂ O ₃
1.	1,8	6,4	2,4	0,6	0,8	—
2.	1,0	4,3	0,9	0,7	0,5	3,2.

(Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 35. 441—45. April. Washington. Bureau of Standards.) ETZOLD.

H. Michel, *Über das Auftreten von Rhönitbasalten im Böhmisches Mittelgebirge.* SOELLNERS Rhönit findet bekanntlich in der Petrographie eine sehr verschiedene Wertschätzung, während ROSENBUSCH in ihm eine Art Leitmineral für die Effusivformen der essexitischen Magmen, die Trachydolerite, sieht, halten andere dafür, daß er nur durch Aufschmelzung eines primären äquivalenten Hornblendequantums entsteht (BÜCKING). Verf. beschreibt jetzt 2 Gesteine, in denen der Rhönit direkt aus der Schmelze entstanden ist. In beiden Fällen (Kahler Berg bei Eulau westlich von Bodenbach, Hutberg südlich von Königswald bei Bodenbach) bildet der Rhönitbasalt das extreme Endglied von Reihen, die vom Nephelinbasalt und Nephelinbasanit zu ihm mit zahlreichen Übergängen führen. Die Bezeichnung Rhönitbasalt dürfte auf solche Gesteine zu beschränken sein, die im wesentlichen aus der Kombination Olivin, Pyroxen, Rhönit gebildet sind und wenig Magnetit, Feldspäte oder Feldspatvertreter führen, wofür sich trübes Gesteinsglas einstellt. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1913. 195—203. 1/4. Wien.) ETZOLD.

Alfred C. Hawkins, *Interessante Mineralvorkommnisse von Princeton, New Jersey.* Brookit, zum 1. Male in New Jersey gefunden, bildet ausgezeichnet entwickelte, kleine Krystalle, welche in der Zone des Brachydomas ein lebhaft blaues Band aufweisen, seitlich davon aber bernsteingelb gefärbt sind. Krystallographische Messungen sind beigegeben. — *Analcim* bildet in Byram, Hunterdon Co., weiß spaltbare Spaltenausfüllungen der untenstehenden Zus.

Al ₂ O ₃	Na ₂ O	SiO ₂	H ₂ O	Summe
23,58	14,35	53,79	8,35	100,07

(Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 35. 446—50. April. BROWN University, Providence.) ETZOLD.

Fr. Killig, *Über eine Umwandlung von Phyllit in ein dichtes Paragonitgestein von der Korundlagerstätte am Ochsenkopf in Sachsen.* Der Korund des Ochsenkopfs ist regionalmetamorphen Ursprungs, denn mindestens 300 m normale Phyllite trennen seinen Fundort vom Kontakthof des Eibenstocker Granites. Der dortige Phyllit zeichnet sich, wie durch Analysen belegt wird, fast überall durch einen hohen Alkali u. Tonerdegehalt aus. Die grobkristallinen, schwarzblauen Korundknollen stecken im Ochsenkopf in hell- oder bräunlichgrauen, bisweilen auch rötlichen oder zart grünen Gesteinsmassen, die nunmehr als dichte Varietät von *Paragonit* erkannt wurden, welche letzteren GENTH (Journ. f. prakt. Ch. 9. 93. 1874) als Umwandlungsprodukt des Korundes hinstellte. Diese Deutung ist falsch, vielmehr zeigt sich, daß der Paragonit aus Phyllit hervorgegangen und keineswegs

an das Auftreten des Korunds gebunden ist. Vielfach läßt sich am Paragonit noch eine verwischte Schieferung oder mindestens eine rohe Lagenstruktur erkennen, sogar blätterige Massen wurden aufgefunden und durch Analysen dargetan, wie der auffällig hohe Kaligehalt des Phyllits allmählich einem zunehmenden Natrongehalt Platz macht, und bei den reinsten Paragonitvarietäten schließlich das Kali bis auf wenige Zehntelprocente durch Natron ersetzt wird. Als von Endgliedern herrührend seien für den normalen Phyllit und für den dichten grauen bis rosaen Paragonit hier die Zahlen unter 1. und unter 2. wiedergegeben. Was die Ursache der Umwandlung anlangt, so ergibt sich aus dem Gebundensein des Paragonits an Spalten und aus seiner Vergesellschaftung mit sulfidischen Erzen, daß an auf Klüften aufsteigende wss. Lsgg. zu denken ist. Vf. erinnert an das gewöhnlich als Agalmatolith bezeichnete Nebengestein anderer Erzlagerstätten, für die Paragonitisierung ist nur die Natronzuführung charakteristisch, bei der anderwärts erfolgenden Sericitisierung erfolgt eine Zufuhr von Kali.

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O	Summe
1.	43,09	0,57	38,03	0,83	1,90	1,11	0,82	1,12	7,31	5,33	100,11
2.	45,12	0,71	39,57	0,31	Sp.	0,11	0,49	7,94	0,47	5,50	100,22

(Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1913. 203—9. 1/4. Rüdersdorf.)

ETZOLD.

Analytische Chemie.

Julius Donau, *Über die quantitative Behandlung kleiner Niederschlagsmengen.* Bei dem früher beschriebenen Verf. (Monatshefte f. Chemie 32. 1115; C. 1912. I. 851), wobei die Versuchsproben in eigene Röhren eingewogen und dann gegebenenfalls gelöst u. dann gefällt wurden, konnten Spuren des Nd. an der Wand des Röhrens und dem benutzten Federfährchen zurückbleiben. Vf. verwendet nunmehr zur Fällung kleine Platinschälchen, die entweder für sich oder mit den Filterschälchen zusammen vorher austariert und nach beendetem Filtrieren, Trocknen etc. wieder gewogen werden, wodurch auch die noch anhaftenden Niederschlagsmengen mit zur Wägung gelangen. — Der Zeitaufwand ist bei dieser Arbeitsweise wie bei den meisten Mikromethoden geringer als bei den gewöhnlichen makrochemischen Bestimmungsarten; z. B. läßt sich eine Chlorbest., bestehend in Einwägen, Lösen, Fälln., Waschen des AgCl, Trocknen und Wägen in 1/2 Stde. zu Ende führen. — Bereitung der Fällungsschälchen und Arbeitsweise werden genau beschrieben. Angeführt sind Bestst. von Hg, As, Fe, Cu, Cl, SO₄, Ca; Wägungsformen: HgS, As₂S₃, S₈, Fe₂O₃, CuO, AgCl, BaSO₄, CaCO₃.

Anmerkung. Die bei der Fällung von Bariumsulfat mitgerissenen Salze, die durch Waschen mit h. W. nur zum Teil entfernt werden können, lassen sich nach schwachem Glühen des BaSO₄ schon durch ganz wenig Waschwasser beseitigen. Anscheinend geht das BaSO₄ durch Glühen in eine Modifikation von geringem Adsorptionsvermögen über. (Monatshefte f. Chemie 34. 553—60. 28/3. 1913. [19/12. 1912.*] Graz. Lab. f. allgem. Chem. d. Techn. Hochschule.)

HÖHN.

W. F. Hillebrand, *Gefahr bei der Verwendung schwerer Lösungen zur Trennung von Mineralien.* Daß durch die gebräuchlichen schweren Lsgg. Metalle und Carbonate angegriffen werden, ist längst bekannt. Vf. macht jetzt auf folgende, dem Auge nicht erkennbare Fehlerquelle aufmerksam. Ein kanariengelbes Mineral erwies sich bei der Analyse als Carnotit, dessen K durch Ca ersetzt war, nach Behandlung mit THOULETScher Lsg. aber als echter Carnotit. Der Austausch äquivalenter Mengen von K gegen Ca bei Ggw. von THOULETScher Lsg. ließ sich quantitativ nach-

weisen. Analyse 1. des nicht behandelten, 2. des Minerals nach Einw. der schweren Lsg. Dieses Mineral ist augenscheinlich identisch mit dem *Tuyamunit* NENADKEVITSCHS, worüber Vf. demnächst berichten will. Die obige Erfahrung zeigt, wie vorsichtig man bei der Verwendung schwerer Lsgg. sein muß, u. macht mißtrauisch gegen Analysen durch solche Lsgg. separierter Mineralien.

	V ₂ O ₅	UO ₃	CaO	K ₂ O	CuO	(SiO ₂ , P ₂ O ₅ , BaO, Al ₂ O ₃ , MgO, Na ₂ O)	H ₂ O u. Verl.
1.	18,03	53,71	5,20	0,24	4,16	2,45	16,21
2.	18,31	55,37	1,72	6,08	4,22	1,91	12,39.

(Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 35. 439—40. April. Washington. Bureau of Standards.)
ETZOLD.

Philip Lee Blumenthal, *Die Darstellung von Selensäure und Natriumselenat als Reagenzien für die Bestimmung von Brom in Halogensalzen.* (Ztschr. f. anorg. Ch. 80. 246—51. — C. 1913. I. 1231.)
JUNG.

B. Natus, *Die direkte Bestimmung des elementaren Stickstoffs mit Hilfe von technischem Calciumcarbid.* Es ist eine Methode zur Best. elementaren Stickstoffs mit Hilfe von Calciumcarbid ausgearbeitet worden, wobei bei Anwendung feuchter Gase ein Fehler bis zu $-3,6\%$, im Mittel $-1,9\%$, bei Anwendung trockener Gase ein Fehler bis zu $-1,4\%$, im Mittel $-0,75\%$ erhalten wurde. Es wurde festgestellt, daß die WILFARTHsche Methode wegen ihrer kurzen Aufschließungsdauer u. ihrer konstanten Resultate der KJELDAHLSchen u. Phenol-Schwefelsäuremethode überlegen ist. Bei ihrer Anwendung auf das Reaktionsprod. des Carbids mit N darf dasselbe, bevor es mit H₂SO₄ in Berührung kommt, nicht mit W. angefeuchtet werden. Es wurde der MONNIERSche Befund (Chem.-Ztg. 23. 601) einer Unsicherheit der KJELDAHLSchen Methode bestätigt. (Ztschr. f. anal. Ch. 52. 265—92. 15/3. Chem. Inst. Kaiserl. Univ. Dorpat-Jurjew.)
JUNG.

P. Artmann, *Phosphorbestimmung im Eisen und Stahl.* Vergleichende Unterss. über die Genauigkeit der üblichen gravimetrischen u. volumetrischen Methoden zur Best. von Phosphor in Eisen und Stahl. Die beste Methode ist die der direkten Wägung nach FINKENER, die Methode nach ARTMANN eignet sich gut zur raschen Best. des Phosphors, sie ist für 0,5—1% P der Magnesiamethode ebenbürtig, die Magnesiamethode ist für 0,01% P nicht anwendbar, für sehr kleine Mengen sind die oxydimetrische u. die Methode des Vfs. gleichwertig, die acidimetrische steht gegenüber den anderen an Genauigkeit zurück. Ferner wurden die Bedingungen für die Phosphorfällung mit Molybdänlsg., der Einfluß des mitgefällten Eisens und der Kieselsäure geprüft. Der Vf. hat die folgende Methode ausgearbeitet u. damit befriedigende Resultate erzielt. Die Probe (0,3—1 g für Roheisen, 2—4 g für Stahl) wird in HNO₃ (D. 1,135) gelöst, erhitzt u. auf die Hälfte des Volumens eingekocht. Dann wird mit KMnO₄ oxydiert, hierauf mit H₂O₂ das ausgeschiedene MnO₂ reduziert. Das Vol. wird mit HNO₃ für 1 g Eisen auf 50 ccm, für 2—4 g auf 75 bis 100 ccm gebracht, dann wird für je 1 g Eisen 5 g NH₄NO₃ hinzugefügt und zum Sieden erhitzt. In die etwa 95° warme Lsg. gibt man 45—50 ccm Molybdänlsg., und hierauf dekantiert u. wäscht mit einer Lsg. von 5% NH₄NO₃ u. 0,5% HNO₃ und hierauf mit k. W. aus. Der Nd. wird nun in die Bromlauge gebracht und 7 g Na₂HPO₄ zugesetzt, mit W. auf 80 ccm aufgefüllt u. 0,5 g KJ und hierauf 10—15 ccm 4-n. H₂SO₄ zugegeben. Das ausgeschiedene Jod wird mit $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat zurücktitriert. Im Mittel fallen die Bestst. nach dieser Methode gegenüber der direkten Wägung zu hoch, nach der Magnesiamethode zu niedrig aus. (Ztschr. f. angew.

Ch. 26. 203—8. 11/4. [18/2.] Chem. Lab. d. K. K. Staatsgewerbeschule Reichenberg i. B.) JUNG.

Werner Mecklenburg, *Über die Abscheidung der Phosphorsäure durch Zinnsäure im Gange der qualitativen Analyse.* Die vom Vf. ausgearbeitete Methode beruht auf der Abscheidung von Phosphorsäure durch fertige Zinnsäure. Die Zinnsäure wird hergestellt durch Eintragen von granuliertem Zinn in konz. HNO_3 unter Kühlung. Aus der Lsg. scheidet sich beim Eingießen in viel W. sämtliches Zinn als Zindioxydhydrat aus. Man dekantiert, filtriert, wäscht den Nd. aus und hebt ihn in feuchtem Zustande zur Analyse auf. Die salpetersaure Phosphorsäurelsg. wird mit 1—2 Eßlöffeln des Zindioxydhydrats zum Sieden erhitzt, die Suspension wird filtriert. Ein Teil des Zinnsäuregels wird auf dem Filter mit Ferrocyankalium auf Eisen, ein zweiter mit H_2O_2 auf Titan geprüft. Das von Phosphorsäure freie Filtrat wird zur Entfernung von HNO_3 eingedampft, der Rückstand in schwach saurer Lsg. mit H_2S behandelt, um Verunreinigungen aus der Zinnsäure u. Spuren von Zinn zu entfernen, der etwa entstehende Nd. abfiltriert und das so erhaltene Filtrat wie ein normales Filtrat vom H_2S -Nd. nach den üblichen Verff. weiter untersucht. (Ztschr. f. anal. Ch. 52. 293—98. 15/3. Chem. Lab. der Bergakademie Clausthal.) JUNG.

Horace North, *Die Prüfung der unterphosphorigen Säure.* Die Best. der Barytzahl der unterphosphorigen S. hat den Zweck, den Gehalt an anderen SS. (H_2SO_4 , Oxalsäure, Weinsäure, H_3PO_4 und phosphoriger S.) zu kennzeichnen. Sie soll bei Mustern, die medizinisch verwandt werden sollen, nicht mehr als 5 betragen. Zur ihrer Best. wägt man 1 ccm der zu prüfenden S. in einem mit Glasstopfen versehenen Erlenmeyerkolben, versetzt mit 20 ccm ausgekochtem, CO_2 -freiem k. W. und gibt 5 Tropfen Phenolphthaleinlsg. dazu. Titrieren mit $\frac{1}{5}$ -n. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lsg., 1 Stde. im Wassertrockenschrank stehen lassen, Nd. durch ein Filter von 7 cm Durchmesser filtrieren, h. auswaschen, bis das Waschwasser auf Zusatz von 5 Tropfen verd. H_2SO_4 nicht mehr getrübt wird. Im Platintiegel Nd. veraschen und wögen. Gewicht der Asche in mg dividiert durch das Gewicht der durch Titration gefundenen Gesamtsäure in g = Barytzahl. (Amer. Journ. Pharm. 85. 147—48. April. New York. Lab. von LEHN und FINK.) GRIMME.

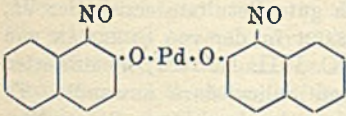
L. W. Winkler, *Über den Nachweis des Kaliums mit Weinsäure.* Da Kaliumhydrodtartrat die Eigenschaft besitzt, übersättigte Lsgg. zu bilden u. infolgedessen bei Verwendung von Weinsäurelsg. als Reagens auf Kalium die Rk. oft versagt, empfiehlt der Vf., Weinsäure in Pulverform zu verwenden. Gewöhnliche käufliche Weinsäure enthält wenigstens in Spuren immer Kaliumhydrodtartrat, wodurch auch in übersättigter Lsg. die Salzabscheidung sofort stattfindet. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 208. 11/4. [27/2.] Budapest.) JUNG.

A. Saint-Sernin, *Bestimmung des Calciums als Wolfram.* Man fällt eine siedende ammoniakalische CaCl_2 -Lsg. mit einem Überschuß von 20%_{ig}. Natriumwolframatlsg., wäscht den krystallinischen, aus Oktaedern des Calciumwolframats, CaWO_4 , bestehenden Nd., D. 6,02—6,08, zunächst durch Dekantieren, dann auf einem gewogenen Filter mit sd. W. aus und trocknet ihn bei 100°. Durch Multiplikation mit 0,1944, bzw. 0,1393 erhält man das entsprechende Gewicht an CaO , bzw. Ca. Da die Wolframate des Mg und der Alkalien in W. l. sind, kann das obige Verf. zur Trennung des Ca und Mg dienen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1019—20. [31/3.*].) DÜSTERBEHN.

W. Jakób, *Über die Fällung des Aluminiumhydroxyds und Trennung desselben von Chrom.* Aus einer alkalischen Aluminatlsg. fällt Brom in Siedehitze reines Aluminiumhydroxyd quantitativ aus; das Aluminiumhydroxyd ist von sehr kompakter Beschaffenheit. Die Methode ist besonders zur Trennung des Aluminiums von Chrom geeignet. Bei Ggw. von Schwefelsäure u. Borsäure ist die Fällung mit Brom weniger günstig. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1913. Reihe A. 56—62. Januar [2/12. 1912.*] I. Chem. Inst. f. anorgan. u. analyt. Chem. Universität Lemberg.)

JUNG.

W. Schmidt, *α -Nitroso- β -naphthol als Fällungsmittel von Palladium.* α -Nitroso- β -naphthol erzeugt in einer Lsg. von Palladiumsalzen einen voluminösen, rotbraunen Nd., während es mit den übrigen Platinmetallen nicht reagiert. Palladium ist damit noch in einer Lsg., welche $\frac{1}{1\,000\,000}$ g Palladiumammoniumchlorür in 1 ccm enthält, nachweisbar. Der Nd. ist auch zur quantitativen Palladiumbest. geeignet. Aus den Analysen des Nd. ergibt sich die Zus. $(C_{10}H_7NO)_2Pd$ u. die



nebenstehende Konstitutionsformel. (Ztschr. f. anorg. Ch. 80. 335—36. 8/4. [13/3.] Anorg.-chem. Inst. d. Techn. Hochsch. Dresden.)

JUNG.

Seidenpepton „Höchst“. Das Seidenpepton soll vor allem als *Diagnosticum auf peptolytische Fermente*, zum Gebrauche auf den Gebieten der Immunitätsforschung und in der Bakteriologie dienen. Es ist in W. sl., zeichnet sich durch hohen Tyrosingehalt aus und besitzt ein hohes spez. Drehungsvermögen. Die zu benutzenden Lsgg. werden mit Sodalsg. oder MgO neutralisiert, zwecks längerer Konservierung überschichtet man sie mit Toluol. (Apoth.-Ztg. 28. 279—80. 16/4.)

GRIMME.

A. A. Besson, *Die Bestimmung des Harzgehaltes in Seifen.* Der Vf. hat das von ihm angegebene Verf. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 3. 270; C. 1912. II. 1849) nachgeprüft, um es zu vereinfachen, u. hat festgestellt, daß ein zweistündiges Stehenlassen vollkommen genügt, um eine quantitative Schichtentrennung sowohl beim Ausschütteln der salzsauren Lsg. mit Äther als auch beim Behandeln der äth. Lsg. mit verd. Alkali zu erreichen. Ferner genügt es, wenn man den Harzgehalt nur annähernd kennen will, zweimal auszuschütteln und den gefundenen Wert um 0,3% zu erhöhen. Bei vollständigem Ablassen der Salzsäurelsg. wird die erste Neutralisation überflüssig, so daß dann sofort mit verd. Alkali versetzt werden kann. (Chem.-Ztg. 37. 453. 15/4. Basel.)

JUNG.

Emil Emmerich, *Untersuchungen mit Eigelbantiseren, zugleich ein Beitrag zu den Beziehungen der verschiedenen Eigelbarten zueinander.* Durch ein hochwertiges Eigelbantiserum gelingt es, in käuflichen Teigwaren das Eigelb nachzuweisen. Bei den vom Vf. unters. Nährpräparaten konnte der Nachweis des vorhandenen Eigelbs durch die Präzipitation nur ausnahmsweise geführt werden. Mehrere Fischeiersorten, so Kaviar, Karpfen u. Rotaugen, geben mit Hühnereigelbantiserum positive Präzipitation, ebenso Schildkröteneigelb, während das Eigelb des Eierstockes der Schildkröte vollständig negative Resultate lieferte. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 17. 299—304. 3/4. [12/1.] Straßburg. Inst. f. Hyg. u. Bakter. d. Univ.)

PROSKAUER.

E. Vollhase, *Über den Nachweis von Saccharin im Caramelbier.* Bei der Unters. von Caramelbier auf einen Zusatz von Saccharin mit der Schwefelsäure- und auch mit der Salicylsäuremethode nach WIRTHLE zeigte es sich, daß trotzdem

ein süßer Geschmack der Extraktionsrückstände nicht wahrgenommen werden konnte, sämtliche Proben, auch eine selbsthergestellte Caramelprobe, stark positiv verliefen. Eine genaue Prüfung der Schwefelsäuremethode zeigte, daß einerseits Salpetersäure geringe Mengen Bariumsulfat in der Hitze in Lsg. zu halten vermag, andererseits beim Arbeiten in konz. Lsgg. Spuren von H_2SO_4 auch von den Wandungen der verwendeten Gefäße abgegeben sein können, so daß geringe Mengen Saccharin auf diese Weise nicht nachgewiesen werden können. Der Vf. empfiehlt daher, statt Salpeter zur Oxydation *Kaliumchlorat* zu verwenden. Die nähere Unters. der Salicylsäuremethode ergab, daß man aus Caramel nach der Reinigung des Reaktionsgemisches keine Violettfärbung mehr erhält, wenn man bei Ausführung der Rk. nach WIRTHLE 1—2-mal mit einer konz. Aufschwemmung von Aluminiumhydrat kocht u. die Prüfung mit Eisenchlorid in alkoh. Lsg. ausführt. Saccharin wird hierbei nicht mit ausgefällt. Außerordentlich gute Resultate erzielt der Vf., indem er die Prüfung auf Salicylsäure nach JORISSEN in der von SHERMAN und GROSS (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 492; C. 1911. II. 1487) modifizierten Form zum Nachweis der aus Saccharin gebildeten Salicylsäure anwandte. Es konnte auf diese Weise noch in 200 ccm Caramelbier, das in 8 Litern 10 mg Saccharin enthielt, der Nachweis desselben einwandfrei geführt werden. Solche geringe Mengen Saccharin, wie sie häufig zum Zweck der Konservierung zugesetzt werden, sind geschmacklich gar nicht nachweisbar. Verss. darüber, ob so geringen Mengen eine konservierende Wrkg. überhaupt zugesprochen werden darf, stellt der Vf. in Aussicht. (Chem.-Ztg. 37. 425—26. 8/4. Landesgesundheitsamt Rostock.) JUNG.

Gustav Möbier, *Über den Nachweis von Aloe in Gemischen mit Auszügen oxymethylanthrachinonhaltiger Drogen und die Erkennung letzterer durch die Krystallform der isolierten Oxymethylanthrachinone*. Nach einer Literaturzusammenstellung schildert Vf. seine Verss. mit Aloeextrakt rein und in Gemischen mit Rhabarber-, Frangula- und Sagraadaextrakt. Er gibt folgende Methode: Aus alkoh. Fil. wird zunächst der A. verjagt und der Rückstand in W. aufgenommen, feste Proben werden zunächst mit A. ausgezogen und die Lsg. wie vorher behandelt. Das Filtrat des wss. Auszuges (100 ccm) wird mit 5 ccm 10%ig. H_2SO_4 $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbade erwärmt, die H_2SO_4 mit der durch Titration ermittelten Menge Barytwasser h. gefällt, der Nd. nach dem Erkalten abfiltriert und das Filtrat auf 100 ccm eingeengt. Mit Bleiessig tropfenweise klären (Überschuß vermeiden!), 10 ccm abfiltrieren, Bleiüberschuß mit Na_2SO_4 -Lsg. oder verd. H_2SO_4 entfernen, Filtrat in 2 Hälften teilen. Eine Hälfte schüttelt man mit 4—5 ccm Bzl. aus, das Bzl. schüttelt man mit verd. NH_3 . Die wss. Schicht soll nach dem Absitzen höchstens hellrosa sein, ein Beweis für die vollzogene Ausfällung fremder Oxymethylanthrachinone. Gelbfärbung der Benzolschicht weist auf Aloe hin. War die wss. Schicht noch deutlich rot, so muß die Hauptmenge der ursprünglichen Lsg. noch weiter mit Bleiessig behandelt werden. War die Ausfällung genügend, so versetzt man die zweite Hälfte der entbleiten Lsg. mit überschüssigem Bromwasser. Sofort eintretende flockige Fällung deutet auf Aloin. Man entbleit nun die Hauptlsg. und stellt mit dem Filtrate die SCHOOTETENSche Fluorescenzreaktion und die Aloinreaktion nach HIRSCHSOHN an. Zur ersteren setzt man 10 ccm Filtrat mit 2—3 g Borax, erwärmt unter Umschütteln schwach und läßt $\frac{1}{4}$ Stde. stehen. Grüne Fluorescenz des Filtrats zeigt Aloe an. — Zur Rk. nach HIRSCHSOHN fügt man zu 10 ccm Lsg. je 1 Tropfen $CuSO_4$ -Lsg. und H_2O_2 und erwärmt. Die bei Aloegehalt eintretende Rotfärbung nimmt beim Stehen immer mehr zu, während aloefreie Proben anfänglich orangerot werden, aber in der Intensität nicht mehr zunehmen. Es gelang auf diese Weise, noch 0,2 g Aloeextrakt in 5 g eines Gemisches von Rhabarber-, Frangula- und Sagraadaextrakt nachzuweisen. — Zur

Identifizierung der einzelnen oxymethylanthrachinonhaltigen Drogen gibt Vf. folgende Vorschrift: Von festen oder dicklichen Zubereitungen stellt man einen alkoh. Auszug her, Fil. bringt man auf einen Gehalt von ca. 50% A. Die Filtrate kocht man nach Zusatz von ca. 5% H_2SO_4 $\frac{1}{2}$ Stde. am Rückflußkühler, filtriert nach dem Erkalten, verjagt unter öfterem Zusatz von W. den A. und filtriert nach dem Erkalten die abgeschiedenen Oxymethylanthrachinone ab. Etwa vorhandenes Aloin geht als wasserlöslich in das Filtrat. Nd. mit W. bis zum Verschwinden der sauren Rk. auswaschen, trocknen und mit Bzl. auskochen. Benzolische Lsg. mit 10%ig. Sodalg. bis zur Erschöpfung ausschütteln, sodann noch einmal mit verd. NaOH. Beide Lsgg. getrennt mit HCl ansäuern und mit je 20 cem Bzl. ausschütteln. 4–5 cem der Lsg. in Bzl. dampft man in einem kleinen Schälchen ab, erhitzt den Rückstand mit 3–4 Tropfen Eg. bis zum starken Rauchen und gießt die Lsg. auf einen Objektträger. Nach $\frac{1}{2}$ Stde. untersucht man u. Mk. im polarisierten Lichte. Vf. gibt eine Anzahl mkr. Bilder von so erhaltenen Krystallen aus Rhabarber, Sagradarinde, Faulbaumrinde und Sennesblättern, sowie aus daraus hergestellten Tinkturen und Extrakten. Die Krystallformen weisen recht charakteristische Unterschiede auf, doch muß deshalb auf das Original verwiesen werden, ebenso auf die Abbildungen der durch Sublimieren gereinigten Krystallisationen. (Pharm. Post 46. 313–15. 12/4. 325–27. 16/4. Wien. Chem.-pharm. Unters.-Anstalt d. Ministeriums d. Intern.) GRIMME.

W. E. Mathewson, *Die quantitative Trennung von Gemischen gewisser saurer Teerfarbstoffe*. Für eine Reihe von Teerfarbstoffen, besonders für die in den Vereinigten Staaten zum Färben von Nahrungsmitteln zugelassenen (Naphtholgelb S, Ponceau 3 R, Orange I, Amaranth, Lichtgrün SF gelblich, Erythrosin und Indigocarmin), wurde das Verteilungsverhältnis zwischen Amylalkohol (in einigen Fällen auch Dichlorin, Amylacetat und Ä.) einerseits, wss. HCl in den Konz. 4-, 2-, 1-, $\frac{1}{2}$ -, $\frac{1}{4}$ -, $\frac{1}{8}$ -, $\frac{1}{16}$ - und $\frac{1}{32}$ -n. andererseits festgestellt. Unter Benutzung der dabei erhaltenen Daten ließen sich auf Ausschütteln der salzsauren Lsgg. verschiedener Konz. mit dem organ. Mittel und umgekehrt beruhende Trennungsmethoden ausarbeiten. Beschrieben ist die Trennung folgender Gemische: Naphtholgelb S + Lichtgrün SF gelblich; Naphtholgelb S, Orange I und Indigocarmin; Ponceau 3 R und Naphtholgelb S; Amaranth und Orange I; Lichtgrün SF gelblich, Amaranth, Ponceau 3 R u. Orange I; Ponceau 3 R und Indigocarmin; Lichtgrün SF gelblich und Indigocarmin; Naphtholgelb S und Amaranth. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 26–29. Jan. 1913. [9/10. 1012.] New York. Nahrungsmittel-Inspekt.-Lab.) HÖHN.

Technische Chemie.

Fritz Großmann, *Wärme- und Kälteschutz im chemischen Fabrikbetrieb*. Abhandlung über das Wesen der Isolierung und der Wärmeleitung, über Wärmeverluste ungeschützter Leitungen u. die gebräuchlichen Isoliermaterialien. (Chem.-Ztg. 37. 421–22. 8/4. u. 454–55. 15/4.) JUNG.

Josef Roubinek, *Zur Kenntnis der Melasse*. Jede Melasse enthält mikroskopisch kleine Zuckerkryställchen, die unter günstigen Umständen wachsen können; bei 2 Verss., bei denen Melasse auf einem Uhrglase der freien Verdunstung überlassen wurde, stieg deren Dichte u. damit der Übersättigungsgrad, u. die Kryställchen begannen zu wachsen, trotzdem die Viscosität größer wurde. Weitere Bemerkungen betreffen die Vermutung eines Einflusses organischsaurer Kalksalze auf

die Verminderung der Löslichkeit des Zuckers in Melasse. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 37. 341—45. April. Dobrovic. Zuckerfabrik.) RÜHLE.

Lassar-Cohn, *Margarine*. Die erste Darst. der Margarine, die Entw. der Margarineindustrie, besonders die Hydrierung der fetten Öle werden besprochen. (Die Naturwissenschaften 1. 249—51. 14/3. Königsberg i. Pr.) FÖRSTER.

Rudolf Ditmar, *Die Wege zum künstlichen Kautschuk*. Eine Besprechung der Entstehung, Entw. und Aussichten der modernen Kautschukchemie und der Eigenschaften von natürlichem u. künstlichem Kautschuk. (Die Naturwissenschaften 1. 20—23. 3/1. Graz. Kautschuklab.) FÖRSTER. ‡

Robert Schaller, *Über das Verhalten von Gasglühlichtzylindern auf der Flamme*. Der staubartige Hauch, mit dem die Gaszylinder häufig schon bald nach Gebrauch bedeckt erscheinen, ist schwefelsaures Natrium. Der S stammt aus dem Leuchtgas, das Na aus dem Glas. Ist der Beschlag braun, so findet sich Eisenoxyd beigemischt, das wahrscheinlich von flüchtigen organischen Fe-Verbb. (Eisenkohlenoxyd, Ferrocabonyl) im Gas stammt. Intensiv rote Färbung des Glases selbst rührt von Cu her, das aus den Messingteilen des Brenners durch den Luftzug zum Zylinder geführt wurde. (Journ. f. Gasbeleuchtung 56. 317—18. 5/4. Jena. Lab. d. Glaswerke SCHOTT & Gen.) LEIMBACH.

Edmund Stiasny, *Ein neuer synthetischer Gerbstoff*. Synthetische Gerbstoffe können entweder solche sein, die den natürlichen nach chemischer Konstitution u. Eigenschaften vollständig wesensgleich sind, oder solche, die mit den natürlichen vegetabilischen Gerbstoffen gewisse Analogien und Ähnlichkeiten in Konstitution und Eigenschaften zeigen, ohne ihnen wesensgleich zu sein, die aber fähig sind, Haut in Leder zu verwandeln. Verbb. der ersten Art sind hergestellt worden, haben aber noch keine technische Bedeutung erlangt. Als Beispiel einer Ver. der zweiten Art von technischer Bedeutung bespricht Vf. kurz das *Neradol* (österreich. Patent Nr. 58405). Es wird dargestellt, indem man Phenol (roh) mit H_2SO_4 in äquivalenter Menge einige Stdn. auf 100—120° erhitzt, abkühlt und schnell Formaldehyd im Verhältnisse 2 Moleküle Phenol + 1 Molekül Formaldehyd hinzufügt. Das erhaltene Erzeugnis besitzt salbenartige Konsistenz u. gibt nach dem Neutralisieren der freien S. mit Alkali das sogenannte „Neradol“. Es löst sich vollständig in W. zu einer wenig gefärbten, kolloidalen Lsg., die mit Gelatine, Bleisalzen und salzsaurem Anilin Ndd. und mit Ferrisalzen eine tiefblaue Färbung gibt. Die Fällung mit Anilinhydrochlorid entspricht der PROCTER-HIRSTSchen Probe (Journ. Soc. Chem. Ind. 28. 293; C. 1909. I. 1612); zur Unterscheidung des Neradols von den Celluloseextrakten, zu deren Erkennung genannte Probe dienen soll, empfiehlt Vf., 10 ccm einer etwa 5%ig. Lsg. des fraglichen Extraktes mit 1—2 Tropfen einer 1%ig. Alaunlg. und etwa 5 g festen NH_4 -Acetats zu versetzen und kräftig zu schütteln; bei Ggw. von Celluloseextrakt entsteht ein Nd., während die Lsg. bei Ggw. von Neradol klar bleibt. Zur gewichtsanalytische Best. des Neradols bemerkt Vf., daß es sich beim Trocknen bei 100—105° zersetzt, während es beim Trocknen im Vakuum bei Temp. unter 100° beständig ist.

Die wichtigste Ähnlichkeit des Neradols mit den vegetabilischen Gerbstoffen ist seine Eigenschaft, Haut zu gerben, die durch zahlreiche Verss. im Kleinen und Großen erwiesen ist. Es haben sich viele Anwendungsmöglichkeiten des Neradols zu diesem Zwecke ergeben, sowohl für sich allein als auch in Verb. mit anderen Gerbmitteln. (Collegium 1913. 142—45. 5/4. [8/3.*].) RÜHLE.

Patente.

Kl. 12 o. Nr. 259826 vom 21/5. 1911. [30/4. 1913].

(Die Priorität der österreichischen Anmeldung vom 23/1. 1911 ist anerkannt.)

Chemische Fabrik Gedeon Richter, Budapest, *Verfahren zur Darstellung eines haltbaren Präparates aus Wasserstoffsperoxyd und Harnstoff (Carbamid)*. Es wurde gefunden, daß durch Zusatz geringer Mengen organischer SS. oder saurer Salze organischer SS. die Verb. von *Wasserstoffsperoxyd* und *Harnstoff* sehr beständig und daher für den praktischen Gebrauch wertvoll ist. Es genügt der Zusatz von 0,1% Citronensäure oder 0,2% Gerbsäure, um die Verb. beständig und haltbar zu machen.

Kl. 12 a. Nr. 259193 vom 5/5. 1912. [22/4. 1913].

F. Hoffmann - La Roche & Co., Grenzach, *Verfahren zur Darstellung von jodiertem p-Oxyphenyläthylamin und seinen N-Alkylderivaten*, dadurch gekennzeichnet, daß man auf *p-Oxyphenyläthylamin* oder dessen *N-Alkylderivate* in alkal. Lsg. Jod einwirken läßt. Durch Einw. von Jod auf die alkal. Lsg. von *p-Oxyphenyläthylamin* entsteht *Dijod-p-oxyphenyläthylamin*, Nadeln, F. 189—190° unter Zers., l. in h. W., unl. in Chlf., Bzl., Ä., A. Das *Chlorhydrat* und *Jodhydrat* sind swl. in W., l. in w. A. *N-Benzyl-p-oxyphenyläthylaminchlorhydrat* (dargestellt aus *Benzaldehyd* u. *p-Oxyphenyläthylamin* u. Reduktion der SCHIFFSchen Base mit Natriumamalgam, Nadeln, F. 216°, sl. in k. W., sl. in h. W.), gibt nach dem Lösen in Natronlauge und Behandeln mit Jod das *N-Benzyl-dijod-p-oxyphenyläthylamin*, gelbliche Nadeln, F. 159—160° unter Zers., wl. in h. W., swl. in k. W., unl. in A., Ä. Das *Chlorhydrat* ist wl. in W., zl. in A. *N-Piperonyl-p-oxyphenyläthylamin* liefert mit Jod das *N-Piperonyldijod-p-oxyphenyläthylamin*, zers. sich bei 165°, swl. in W. Die halogenwasserstoffsauren Verbb. sind in A. l. Das *N-Piperonyl-p-oxyphenyläthylamin* wird durch Kondensation von *Piperonal* und *p-Oxyphenyläthylamin* und nachfolgende Reduktion der SCHIFFSchen Base mit Natriumamalgam erhalten. Es schm. bei 115°, sl. in k. A. und Bzl., zl. in w. A. und Bzl. Das *Chlorhydrat* schm. bei 219°.

Kl. 22 b. Nr. 259560 vom 11/11. 1909. [28/4. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 249225; früheres Zus.-Pat. 253507; C. 1912. II. 1996.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von aminosubstituierten Dianthrachinonylsulfiden*, darin bestehend, daß man *Aminohalogenanthrachinone* mit *Anthrachinonylmercaptansalzen* umsetzt. β -*Anthrachinonylmercaptan* gibt mit *1,5-Chloraminoanthrachinon* ein Kondensationsprod., das Baumwolle aus der Hydrosulfitküpe in echten Kupfertönen anfärbt; Lsg. in H_2SO_4 schmutzig violettbraun.

Kl. 22 i. Nr. 259765 vom 21/7. 1911. [29/4. 1913].

Chemische Fabrik Dr. Adolf Heinemann, Worms a. Rh., *Verfahren zur Behandlung von Johannisbrotkernen*, dadurch gekennzeichnet, daß man die Kerne unter Umrühren mit Schwefelsäure von mindestens 75% bei gewöhnlicher Temp. einige Stdn. behandelt. Hierbei werden die Hülsen in die Form eines voluminösen hochporösen Körpers übergeführt, der wegen seiner großen Porosität als Aufsaugungsmittel in vielen gewerblichen Betrieben Verwendung finden kann. Die enthülsten Kerne werden zur Herst. von Verdickungsmitteln für die Textilindustrie verwendet.

Kl. 26 a. Nr. 259630 vom 17/6. 1911. [26/4. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 255432; C. 1913. I. 481.)

Carl Still, Recklinghausen (Westf.), *Verfahren zur Gewinnung des Ammoniaks aus Destillationsgasen, wobei die gekühlten ammoniakhaltigen Gase und die durch Destillation aus dem Kondenswasser des Gases gewonnenen ammoniakhaltigen Dämpfe je getrennt für sich in einem besonderen Sättigungsgefäß mit Säure behandelt werden.* Die in dem ersten, zur Behandlung der ammoniakhaltigen Dämpfe bestimmten Sättigungsgefäße gebildete Ammoniumsallauge wird ständig dem zweiten, zur Behandlung der ammoniakhaltigen Gase und zur Gewinnung alles Ammoniaks in fester Form bestimmten Sättigungsgefäße zugeführt, und aus diesem zweiten Sättigungsgefäße wird ständig so viel Lauge in das erste Sättigungsgefäß zurückgeführt, daß das hier gebildete Ammoniumsalz mit Sicherheit in Lsg. gehalten wird.

Kl. 26 a. Nr. 259817 vom 24/11. 1910. [26/4. 1913].

Gewerkschaft Messel, Grube Messel b. Darmstadt, *Verfahren zur getrennten Abscheidung des flüchtigen und des gebundenen Ammoniaks aus heißen Rohgasen.* Die Gase werden bei in rotierenden Apparaten bewirkter mechanischer Behandlung nur so weit abgekühlt, daß lediglich die nicht flüchtigen Ammoniumsalze in Form einer konz. wss. niedergeschlagen werden.

Kl. 28 a. Nr. 259247 vom 21/1. 1912. [25/4. 1913].

(Die Priorität der britischen Anmeldung vom 7/3. 1911, bezw. vom 23/5. 1911 ist anerkannt.)

Samuel Russell Trotman, Nottingham, *Verfahren zum Entfernen des Chroms von mit Chrom gegerbtem Leder*, dadurch gekennzeichnet, daß das Chromleder, welches eventuell durch eine Vorbehandlung mit SS. oder Alkalien teilweise von Chrom befreit ist, mit Natriumsuperoxyd, Wasserstoffsperoxyd oder einem Stoff, bezw. einer Stoffmischung, die fähig sind, Wasserstoffsperoxyd zu bilden, behandelt wird.

Kl. 29 b. Nr. 259816 vom 21/10. 1910. [29/4. 1913].

Vereinigte Glanzstoff-Fabriken, Akt.-Ges., Elberfeld, *Verfahren zur kontinuierlichen oder nur beschränkt unterbrochenen Herstellung von Cellulosefäden durch Fällen von Kupferoxydammoniakcelluloselsgg. mittels zuckerhaltiger Natronlauge.* Die der Fällflüssigkeiten entsteigenden Fäden werden auf eiserne Trommeln aufgenommen, dann mit w. W. abgespritzt, bis sie eben klar hellgrün, aber noch nicht trübe türkischblau sind.

Kl. 30 g. Nr. 259373 vom 25/4. 1912. [2/5. 1913].

Ludwig Kaufmann, Berlin, *Tropfflasche.* Die Ausbiegung des Luftrohres ist nach der der Mündung des Ausflußrohres entgegengesetzten Wandung gerichtet, so daß sie beim Auslassen der Fl. eine Heberwrkg. hervorbringt (vgl. Ztschr. f. angew. Ch. 25. 1519—20; C. 1912. II. 1597).

Kl. 38 h. Nr. 259665 vom 28/9. 1911. [28/4. 1913].

Chemische Fabrik Flörsheim H. Noerdlinger, Flörsheim a. M., *Verfahren zur Verbesserung der antiseptischen, insekticiden und fungiciden Wirkung von Teerölen, die vorzugsweise zur Konservierung von Holz dienen sollen.* Es werden Phenole der Naphthalin- oder Anthracenreihe oder deren Halogenderivate in geeigneten Steinkohlen- oder Holzteerölen aufgelöst.

Kl. 39 b. Nr. 259787 vom 27/1. 1912. [29/4. 1913].

Rudolf Reinecke, Frankfurt a. M., u. **Metall- u. Isolierwerke G. m. b. H.**, Meiningen, Meiningen. *Verfahren zur Herstellung eines Hartgummiersatzes, darin*

bestehend, daß man die durch Kochen gemahlener Gummiabfälle mit Öl erhaltene leimartige M. mit Füllstoffen (Schiefermehl, Ledermehl u. dgl.), geringwertigen Ölen (Abfallölen) und Schwefel mischt, vulkanisiert und mahlt, worauf nach Zusatz von Kautschukersatzstoffen (Guayule, Balata u. dgl.), Ölen, Wachsen, Harzen, sowie von weiteren Mengen Schwefel die M. ein zweites Mal vulkanisiert wird.

Kl. 39b. Nr. 259840 vom 29/6. 1912. [29/4. 1913].

(Zusatz-Pat. zu Nr. 246443; C. 1912. I. 1680.)

(Die Priorität der österreichischen Anmeldung vom 18/7. 1911 ist anerkannt.)

Leon Lilienfeld, Wien, *Verfahren zur Herstellung plastischer Massen*, dadurch gekennzeichnet, daß man die nach dem Verfahren des Hauptpatentes gewonnenen harzähnlichen oder kautschukartigen Körper mit gasförmigem oder gelöstem Formaldehyd behandelt, oder daß man das Verfahren des Hauptpatentes selbst bei Ggw. von gasförmigem oder gelöstem Formaldehyd ausführt.

Kl. 40a. Nr. 259208 vom 17/11. 1911. [26/4. 1913].

John Harris, Sheffield, Engl., *Verfahren und Ofen zum Abrösten von Erzen o. dgl., deren Röstgase zur Erzeugung z. B. von Schwefelsäure benutzt werden*. Es wird das Erz absatzweise zugeführt, jede Beschickung aus dem Bereich der Eintrittsfläche vor Ankunft der nächsten Beschickung entfernt und das Erz über das Ofenbett so bewegt, daß jede Beschickung von der vorhergehenden und nachfolgenden so lange getrennt gehalten wird, bis die einzelnen Beschickungen annähernd die Temp. ihrer Umgebung erreicht haben.

Kl. 40a. Nr. 259209 vom 15/6. 1911. [29/4. 1913].

Charles Schenck Bradley, New York, *Verfahren, Kupfererze zum Zwecke des Auslaugens mit Chlorcalciumlauge im Kreisprozeß zu behandeln*, dadurch gekennzeichnet, daß man das Gut in Chlorcalciumlauge mit einer zweckmäßig aus dem Gut entwickelten S. zusammenbringt u. dadurch das Kupfer praktisch in Kupferchlorid überführt, und dann, nach Ausfällung der unbrauchbaren Bestandteile, das Kupfer aus dem einen Teil des in zwei Teile geteilten Filtrats in der Cupriform durch ein das Chlorcalcium regenerierendes Mittel abscheidet, während der andere Teil zur Oxydation der Röstgase und nach Vereinigung mit der Endlauge des ersten Teiles zur Auslaugung weiterer Mengen Erzes verwendet wird.

Kl. 40a. Nr. 259381 vom 1/5. 1912. [25/4. 1913].

Paul Schmidt & Desgraz, G. m. b. H., Hannover, *Verfahren zur Gewinnung von Kupfer aus Cupricarbonatammoniak unter gleichzeitiger Wiedergewinnung des Ammoniaks*, dadurch gekennzeichnet, daß das Cupricarbonatammoniak in einem Strom reduzierender Gase, die Kohlenoxyd oder Wasserstoff oder beides gleichzeitig enthalten, auf Temp. zwischen etwa 200 und 300° erhitzt wird, zu dem Zwecke, das im Cupricarbonatammoniak enthaltende Ammoniak nahezu vollständig wiederzugewinnen und eine explosionsartige Zers. zu vermeiden. Das Verf. wird bei der Extraktion von Kupfer aus oxydischen Kupfererzen mit geringem Kupfergehalt angewendet.

Kl. 40b. Nr. 259530 vom 22/5. 1912. [25/4. 1913].

Sadamasa Uyeno, Tokio, Japan, *Zur Erzeugung von Wasserstoff aus Wasser dienende Legierung*, bestehend aus Aluminium, Zink und Quecksilber. Das Zink kann ganz oder teilweise durch Zinn ersetzt werden.

Kl. 42i. Nr. 259312 vom 5/3. 1912. [30/4. 1913].

Gesellschaft für Lindes Eismaschinen, A.-G., Wiesbaden, *Doppelmanometer-*

Bei manchen Verdampfungs- oder Kondensationsapparaten macht sich das Bedürfnis fühlbar, den der wahren Dampftemp. (Überhitzungstemp.) entsprechenden Druck sowohl als auch den der Sattdampftemp. entsprechenden Druck miteinander vergleichen zu können. Hierzu dient das Doppelmanothermometer. Dasselbe stellt eine Vereinigung zweier Manometer dar, auf dessen Skala die oben angegebenen Drucke, bezw. die ihnen entsprechenden Temp. abgelesen werden können, und zwar mit Hilfe von zwei Zeigern, welche um dieselbe Achse drehbar angeordnet sind. Der eine Zeiger folgt dem Drucke, welcher der Sattdampftemp. entspricht, zeigt also die Drucke gesättigter Dämpfe an, der andere Zeiger folgt dem Druck, welcher der wahren Dampftemp. entspricht.

Kl. 421. Nr. 259598 vom 15/8. 1912. [25/4. 1913].

Ralph L. von Klemperer, Dresden, Verfahren zur quantitativen Bestimmung von Substanzen, die, in eine Flamme gebracht, ein charakteristisches Emissionsspektrum geben, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge der Substanz aus der mittels eines Thermoelements, Bolometers oder photographischer Platten gemessenen Intensität des Emissionsspektrums oder eines Teiles desselben bestimmt wird. Man ordnet z. B. die Apparatur so an, daß die gefärbte Flamme auf dem Spalt eines Spektralapparates abgebildet wird. An der Stelle des Okulars bringt man ein Bolometer so an, daß es von dem für Kalium charakteristischen Rot getroffen wird. Entsprechend der stärkeren oder schwächeren Konzentration der in die Flamme zerstäubten Lsg. an Kalium wird das mit dem Bolometer verbundene Millivoltmeter einen größeren oder geringeren Ausschlag geben.

Bibliographie.

- Jahresbericht** über die Leistungen der Chemischen Technologie für das Jahr 1911, bearbeitet von P. F. Schmidt und B. Bassow. Jahrgang 57. Abteilung 2: Organischer Teil. Leipzig 1912. gr. 8. XXV u. 615 SS. mit 65 Fig. Mark 16.
Band 57, jetzt vollständig in 2 Abteilungen. 759 u. 646 SS. mit 349 Fig. Mark 32.
- Krug, C.**, Die Praxis des Eisenhüttenchemikers. Anleitung zur chemischen Untersuchung des Eisens und der Eisenerze. Berlin 1912. gr. 8. VIII u. 226 SS. mit 31 Figuren. Leinenband. Mark 6.
- Levy, D.**, Modern Copper Smelting. Philadelphia 1912. 8. 260 pg. with figures. cloth. Mark 17,80.
- Molinari, E.**, Treatise on General and Industrial Chemistry. London 1912. roy. 8. with figures. cloth. Mark 21,50.
- Ostwald, W.**, Die Energie. 2. Auflage. Leipzig 1912. 8. 167 SS. Leinenband. Mark 4,40.
- Pécheux, H.**, Détermination des Poids atomiques et des Poids moléculaires. Paris 1912. 4. av. figures. Mark 3.
- Roux, U.**, La grande industrie des Acides Organiques, Bitartrate de Potasse, Acide tartrique, Acide citrique. Paris 1912. 8. VIII et 544 pg. av. 147 figures. Mark 16,50.
- Schenk, A.**, Pharmazeutisch-chemisches Praktikum. Herstellung, Prüfung und theoretische Ausarbeitung pharmazeutisch-chemischer Präparate. Berlin 1912. 8. VI. und 233 SS. mit 51 Figuren. Leinenband. Mark 5.
-