Chemisches Zentralblatt.

1913 Band II. Nr. 1. 2. Juli.

Apparate.

Hans Aron, *Ein einfacher Extraktionsapparat zur Extraktion von festen und flüssigen Stoffen.* Beschreibung und Abbildung eines einfachen und handlichen Extraktionsapp., der durch auswechselbare Einsätze zur Extraktion von Fll. ebenso wie zur Extraktion von festen Substanzen in der üblichen Weise zu verwenden ist. (Biochem. Ztschr. **50**. 386—87. 7/5. [22/3.] Breslau. K. Univ.-Kinderklinik.) RIESSER.

Johann Walter, *Eine Beobachtung an Quarzfäden.* Ganz dünne *Quarzfäden* biegen sich nicht nur in kleinen Bunsen- oder Weingeistflammen, sondern selbst in Kerzen- und Streichholzflammen. (Chem.-Ztg. **37**. 553. 6/5. Genf.) JUNG.

Disch, *Über die Einstellung der Beckmannthermometer.* Der Vf. empfiehlt die von KÜHN in Cassel eingeführte *Abtropfvorrichtung* für Beckmannthermometer, bei welcher das Klopfen ganz wegfällt, und bei der man sich von der Hilfsteilung ganz frei machen kann. Es gelingt mittels der Vorrichtung, beliebig kleine Mengen Hg abzutrennen; Verss. haben ergeben, daß man noch 0,2° entfernen kann. Die Hauptcapillare des Thermometers läuft in eine feine Spitze aus, welche in den eigentlichen Behälter hineinragt. An den Hauptbehälter schließt sich links ein Hilfsbehälter an, letzterer endigt rechts in einem zweiten Hilfsbehälter. (Ztschr. f. angew. Ch. **26**. 279—80. 9/5. [5/3.] Charlottenburg.) JUNG.

J. D. Fry, *Ein neues Mikromanometer.* Der Raum zwischen zwei Glasplatten, die durch einen Metallring luftdicht miteinander verbunden sind, wird durch eine dünne, elastische Haut in zwei Hälften geteilt, die mit den Systemen verschiedenen Druckes in Verb. stehen. Vor der elastischen Haut befindet sich an einem Quarzfaden, der am Metallring befestigt ist, ein Spiegelchen. Die Verschiebung der elastischen Haut infolge der Druckdifferenz zu beiden Seiten der Membran wird mittels eines zweiten Quarzfadens auf diesen Spiegel übertragen, dessen Ablenkung empirisch geeicht ist. Dieses Manometer läßt sich außerordentlich empfindlich machen, so daß man bei Anwendung geeigneter Membranen noch Druckdifferenzen von 0,001 Dynen pro ccm erkennen kann. (Philos. Magazine [6] **25**. 494—501. April. [Jan.] Univ. Bristol.) MEYER.

D. Reichinstein, *Ein Apparat und eine Anordnung zur Bestimmung von Geschwindigkeiten der chemischen Reaktionen, welche sich an den elektrolytischen Elektroden bei Stromdurchgang abspielen.* Das Prinzip des App., dessen Einzelheiten im Referat nicht wiederzugeben sind, besteht in folgendem: Die Elektroden eines primären Stromkreises werden durch die Rotation einer Welle zu Elektroden eines sekundären Stromkreises gemacht. Aus dem Unterschiede der in beiden Stromkreisen auftretenden Stromstärken und der Rotationsgeschwindigkeit der Welle kann man dann die Geschwindigkeit der an den Elektroden bei der Polarisierung und der Depolarisierung eintretenden chemischen Rkk. berechnen. Die Theorie

dieser Erscheinung wird für mono- und bimolekulare Rkk. entwickelt und an dem Beispiel der elektrolytischen O_2-Entw. an Pt-Elektroden erläutert. Die zahlenmäßige Prüfung der Theorie soll später gegeben werden. (Ztschr. f. Elektrochem. **19**. 384—89. 1/5. [21/3.] Zürich. Chem. Lab. der Univ.) SACKUR.

Haupt, *Einfache Apparate für Entnahme und Transport von Wasserproben.* Der Vf. empfiehlt für die Entnahme von Wasserproben gewöhnliche runde Stöpselflaschen und beschreibt einen *Tauchapparat* für diese Flaschen, der aus einem Bleiboden besteht, an dem zwei eiserne Bügel derart befestigt sind, daß sie durch eine Niete im Mittelpunkt unter dem Boden zusammengehalten werden. Während der eine Bügel fest mit dem Boden verbunden ist, ist der zweite um die Niete beweglich. Ein ringförmiges Bandeisen, welches der feste Bügel trägt, sichert die Ruhelage der Flasche. Man öffnet die Sperrklinke, welche den beweglichen Bügel festhält, dreht den anderen Bügel so weit herum, daß er sich mit dem ersten Bügel deckt, schiebt die Literflasche von der Seite unter den Ring, dreht den Bügel wieder herum und schließt die Sperrklinke. Für den Flaschentransport dient dem Vf. ein Reisekorb, der am Boden und im Deckel mit Haarfilzeinlage versehen ist, während die acht einzelnen Abteilungen desselben durch solides Korbgeflecht gebildet werden und zur Aufnahme von Glasstöpselflaschen und Tauchapp. dienen. Bei der Unters. stark strömenden Flußwassers verwendet der Vf. zur Entnahme des W. einen schwereren aus Schmiedeeisen hergestellten App. Zur Entnahme von W. aus flachen Rinnsalen dient ein kleines Kännchen, das sich durch seine zusammengedrückte Form der Sohlengestaltung solcher Gerinne anpaßt. Ferner wird auf einen *App. zur Aufnahme steriler Tropfgläser* hingewiesen, die zur Entnahme von Wasserproben aus Tiefbrunnen für die bakteriologische Unters. bestimmt sind. Die Firma FRANZ HUGERSHOFF, Leipzig, bringt die App. in den Handel. (Chem.-Ztg. **37**. 553. 6/5. Bautzen.) JUNG.

A. Kraisy, *Untersuchung der Unstrut bei Artern mit Hilfe des Pleißnerschen Leitfähigkeitsregistrierapparates.* Es sollte geprüft werden, ob der App. (vgl. LANGE, Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **1912**. 979; C. **1912**. II. 1159) genügende Widerstandsfähigkeit gegen äußere Einflüsse und genügende Beständigkeit seiner Aufzeichnungen besitzt, und ob es möglich ist, eine Beziehung zwischen der spezifischen Leitfähigkeit des W. und dessen chemischer Zus. zu finden. Es werden zunächst die Arbeitsweise des App. besprochen und hierauf die Ergebnisse zweier Untersuchungsreihen aus Frühling und Herbst 1912. Danach zeigt sich, daß die Angaben des App. mit der mittels des Wechselstromverf. bestimmten Leitfähigkeit bis auf einen durchschnittlichen Fehler, der unter 2% (auf das Ergebnis bezogen) liegt, übereinstimmen, und daß der App. genügend widerstandsfähig ist. Weiter gelang es, den Gesamtsalzgehalt aus der Leitfähigkeit mit einem durchschnittlichen Fehler von 4% (auf das Ergebnis bezogen) zu berechnen und eine Tabelle aufzustellen, die gestattete, den während der beiden Prüfungszeiten gefundenen Chlorgehalt aus der spezifischen Leitfähigkeit mit dem gleichen durchschnittlichen Fehler von 4% zu bestimmen. Dieses letztere, eigentlich erstaunliche Ergebnis beruht darauf, daß der Gehalt an H_2SO_4 u. CO_2 innerhalb verhältnismäßig geringer Grenzen schwankte. Wie weit die bei diesen Verss. gefundenen Ergebnisse auf andere Verhältnisse übertragbar sind, bedarf noch der Unters. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **1913**. 365—84. Mai. Elektrochem. Lab. d. Inst. für Zuckerind.) RÜHLE.

H. G. Smith, *Ein Apparat zur Fällung von Bariumsulfat unter gleichen Bedingungen.* Das Verf. besteht darin, daß man eine Bariumchloridlsg. in eine zu prüfende Sulfatlsg. Tropfen für Tropfen einlaufen läßt, nachdem die Sulfatlsg. im

Becherglas so stark erhitzt worden ist, daß sie heftig kocht. In der Sulfatlsg. selbst steht in einem Reagensglas die auf diese Weise auf die gleiche Temp. gebrachte Bariumchloridlsg. Das Reagensglas enthält gegen die Mündung zu eine Austropfvorrichtung, und die Mündung selbst ist nach oben gebogen; so kann das Reagensrohr horizontal auf das Becherglas gelegt werden, derart, daß von der Lsg. durch die Tropfvorrichtung etwa 80 Tropfen pro Minute in die Sulfatlsg. einfließen. Das Rühren bei der Fällung erübrigt sich hier infolge der gleichen Temp. der kochenden Reagenzien, besonders bei nur mäßigen Beträgen von Sulfat. — Zur *Best. von Schwefelsäure in Zement* bei nur beschränkter Zeit fügt man zu 2 g Zement 30 ccm h. W. und 8 ccm konz. HCl, kocht eine Minute, filtriert, wäscht zweimal, bringt auf 250 ccm, setzt 10 ccm 10%ig. $BaCl_2$-Lsg. innerhalb zweier Minuten zu, kocht 5 Minuten, digeriert 1 Stde., filtriert u. wäscht 5 Male. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **5.** 416—17. Mai. [17/3.] Texas Portland Cement Co., Cement, Texas.) BLOCH.

Léonce Fabre, *Technische Kontrolle mit automatischen Registrierapparaten.* Vf. gibt eine Übersicht über Verwendungsmöglichkeiten der automatischen Registrierapparate in den verschiedenen Zweigen der chemischen Technik u. erläutert das Wesen der App. an der Hand von Zeichnungen. (Revue générale de Chimie pure et appl. **16.** 4—9. 19/1.) GRIMME.

Paul Straumer, *Die Isoprenlampe.* (Vgl. C. **1913.** I. 600.) Ausführliche Beschreibung der von HARRIES und GOTTLIEB (LIEBIGS Ann. **383.** 228; C. **1911.** II. 1116) benutzten Anordnung zur Darst. von Isopren durch Zersetzen von Terpentindämpfen an elektrisch geheizten, glühenden Platindrähten. (Elektrochem. Ztschr. **20.** 1—2. April.) MEYER.

Aumann, *Über ein Berkefeldfilter mit automatischer Reinigung.* Die bisherigen Berkefeldfilter ließen sich wegen ihrer schwierigen Bedienung nicht im Großbetriebe verwenden. Es ist allerdings bekannt, daß alle Kleinfiltersysteme bei Wasserversorgungsanlagen erst in letzter Linie heranzuziehen sind, da ihnen doch zu große Mängel, wie rasches Versagen im bakteriologischen Sinne, Nachlassen der Ergiebigkeit schon nach kurzer Zeit, leichte Zerbrechlichkeit der Filterkerzen anhaften. Immerhin wird man in manchen Fällen, wie etwa bei Fehlen einer einwandfreien zentralen Wasserversorgungsanlage oder zu besonderen Zwecken auf eines der oben erwähnten Systeme zurückgreifen müssen, und hierbei wird die Art der Reinigungsmöglichkeit eine sehr wichtige Rolle spielen. Das „Berkefeldfilter mit automatischer Reinigung DRP.“ gewährleistet in Verb. mit der Sterilisierung eine einfache u. saubere Reinigung unter Wiederherstellung der vollkommenen Filterfähigkeit. Die Dauer der Gebrauchsfähigkeit, die in erster Linie von dem bakteriologischen Effekt und außerdem von der Ergiebigkeit abhängig ist, betrug unter den vom Vf. gewählten Bedingungen ca. 24 Stunden. Die bei der praktischen Benutzung derartiger Filter erforderliche bakteriologische Kontrolle erschwert infolge der sich dadurch ergebenden Schwierigkeiten die Anwendung dieser Filter. Die von AMANN (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **29.** 381; C. **1910.** II. 1777) angegebene direkte Zählung der Wasserbakterien hat sich als nicht geeignet erwiesen (cfr. Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **33.** 623; C. **1912.** II. 1594), einen sicheren Aufschluß über den Bakteriengehalt eines W. zu geben, so daß man bei Verwendung von Berkefeldfiltern auch weiterhin gezwungen ist, auf den Ausfall der bakteriologischen Unters. zu warten, ehe man ein auf diese Art gewonnenes Wasser als für menschliche Genußzwecke geeignet bezeichnen darf. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. **73.** 260—72. Hamburg. Staatl. hyg. Inst.) PROSKAUER.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Otto Liesche, *Die internationale Hilfssprache Ido und ihre allgemeine Anwendung in der Chemie.* (Ergänzung zu OSTWALD, Ztschr. f. physik. Ch. 76. 1; C. 1911. I. 1171.) Es wird ein kurzer Einblick in die wissenschaftliche Anwendbarkeit der internationalen Sprache Ido gegeben. Besonders wird auf die Aufgaben und Schwierigkeiten einer widerspruchslosen Nomenklatur der chemischen Stoffe hingewiesen u. gezeigt, welche Lösungsmöglichkeiten sich auf Grund der internationalen Hilfssprache u. in ihrem Rahmen anbahnen. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 23. 257—69. [3/4.*] Berlin-Steglitz.) BLOCH.

D. Vorländer und **Reinhold Häberle**, *Über chemische Zeitreaktionen bei Kolloiden.* Es wurden die *Zeitrkk. von Alkalien mit Berlinerblau und mit Schwefelarsen* (*Arsentrisulfid*) genauer verfolgt, da die Farben dieser Stoffe den Verlauf der Rkk. erkennen lassen. Besonders das „lösliche Berlinerblau" ist ein vortreffliches Material zur Demonstration einer Zeitrk.; man kann hier den allmählichen Verlauf der Rk. bis zum Ende verfolgen. Man bringt z. B. in 4 oder 5 Bechergläser je 200 ccm einer lichtblauen Lsg. von Berlinerblau, welches durch Dialyse möglichst sorgfältig von Salzen befreit ist, vermischt die erste Portion mit 40 ccm W. und die anderen gleichzeitig mit je 40 ccm NaOH anwachsender Konzentration: Die Entfärbung der Berlinerblaulsg. verläuft um so rascher — innerhalb 10—20 Min. — je konzentrierter die Natronlauge ist. Kalilauge und Natronlauge wirken hierbei rascher als Kalkwasser, schneller als dieses reagiert Strontianwasser, und am geschwindesten erfolgt die Entfärbung mit Barytwasser. Eine Lsg. von Tetramethylammoniumhydroxyd wirkt schwächer als Alkalilauge. — Eine andere Ausführungsform ist diese: Man verteilt eine Mischung von Berlinerblau- u. verd. Ammoniaklsg. rasch in mehrere Bechergläser u. setzt unter Umrühren verschiedene pulverisierte Salze zu: krystallisiertes Chlorbarium bewirkt sehr rasche Entfärbung der in Zers. begriffenen Berlinerblaulsg., Chlorkalium wirkt weniger beschleunigend ein, während ein Teil der ursprünglichen Reaktionsmischung mit Ammoniak zum Vergleich dient. — Ähnliches gilt auch für die Umsetzung des Schwefelarsens mit Alkalien.

Die beobachteten Zeitrkk. der Kolloide mit Hydroxyden sind also wesentlich abhängig von der Natur der Metallkationen und zugleich von der Konzentration der Hydroxylionen. Auch der nicht dissoziierte Teil der Hydroxyde dürfte mitwirken. Der eigentlichen chemischen Umsetzung mit den Hydroxyden dürfte eine Adsorption der Hydroxyde, bezw. deren Ionen vorausgehen, und diese Adsorption könnte bei Bariumhydroxyd rascher und reichlicher erfolgen als bei Calcium- und Natriumhydroxyd.

Es wurde auch die *Wrkg. der Neutralsalze auf die Spaltung des Berlinerblaues, bezw. Schwefelarsens mit Alkalien* untersucht. *Natriumchlorid* bewirkt eine große Beschleunigung der Rk. Wahrscheinlich hat das Chlornatrium in den Nahrungsmitteln, im Blute u. a. neben vielen anderen Aufgaben auch eine derartige Funktion. Ebenso wie Chlornatrium und Chlorkalium wirken Alkalibromide und -jodide, Alkalinitrate und Alkalisulfate, Ferrocyankalium und Kaliumchromat; Natriumacetat und Dinatriumphosphat wirkten wenig, Borax, Glycerin, Traubenzucker und Harnstoff verzögerten, Natriumcarbonat und Kaliumcarbonat beschleunigten die Rk. Die Wrkg. der Neutralsalze ist aber nicht allgemein eine beschleunigende. Tetramethylammoniumchlorid oder -bromid verzögern die Rk. des Berlinerblaues mit einer Lsg. von Tetramethylammoniumhydroxyd; Barium-, Strontium- und Calciumchlorid können gleichfalls auf die Rk. mit Erdalkalien verzögernd einwirken, und Ammoniumchlorid schwächt die Wrkg. der Ammoniaklsg. auf Berliner-

blau wie auf Schwefelarsen bedeutend ab. Die Neutralsalzwrkg. ist demnach im Verein mit der Wrkg. der Hydroxyde im weitesten Maße eine individuelle, von der Natur der Metallsalze abhängige. Beim Schwefelarsen kommt mehr als beim Berlinerblau die durch die Salze allmählich erfolgende Gelbildung und Ausflockung zur Geltung, welche im Gegensatz zu dem Verhalten des Berlinerblaues die Rk. mit dem Schwefelarsen stark verzögert. — Von besonderem Einfluß sind die Konzentrationsverhältnisse zwischen Kolloid, Lauge u. Neutralsalz. Bariumchlorid wirkt bei Steigerung der Berlinerblaukonzentration beschleunigend, bei Verminderung der Berlinerblaukonzentration verzögernd auf die Wrkg. von Barytwasser. Dazwischen liegt ein Konzentrationsverhältnis, bei welchem Bariumchlorid wirkungslos ist. Wohl infolge der Adsorption ergeben sich besonders bei geringem Überschuß der Hydroxyde Abweichungen; so wurde Berlinerblau mit einer größeren Menge Kalkwasser langsamer zerlegt als mit einer kleineren. Wahrscheinlich brachte überschüssiges Kalkwasser das Präparat von Berlinerblau zur Ausflockung und verminderte dadurch die Reaktionsgeschwindigkeit.

Bezüglich der Ausführung der Verss., welche zum Teil mit **Walter Strube** angestellt waren, muß auf das Original verwiesen werden. — *Arsenige Säure und Schwefelwasserstoff.* Bei einem bestimmten Grad der Verdünnung und in Ggw. von überschüssiger arseniger S. (5 ccm $^1/_{10}$-n. Arsenigsäurelsg. und 5—15 ccm $^1/_{100}$-n. H_2S-Lsg. in 300 ccm W.) entsteht eine farblose Lsg., welche sich nach einigen Sekunden plötzlich gelb färbt. Es dürfte arsenige S. und Schwefelwasserstoff nebeneinander in verd. wss. Lsg. bestehen können oder eine farblose, sehr unbeständige Verb. beider in der Lsg. existieren, welche zum Teil hydrolytisch in arsenige S. und Schwefelwasserstoff gespalten ist. Übersteigt die Säurekonzentration einen bestimmten Grad, so bildet sich augenblicklich gelbes Schwefelarsen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**. 1612—28. 17/5. [12/4.] Chem. Inst. Univ. Halle a. S.)
BLOCH.

J. Stock, *Über die durch Bewegung fester Körper in Flüssigkeiten hervorgerufenen elektroosmotischen Potentialdifferenzen.* (Vgl. Anzeiger Akad. Wiss. Krakau, Reihe A, **1912**. 635; C. **1912**. II. 2009.) Vf. hatte zum ersten Male einer quantitativen Unters., die von DORN (Ann. der Physik [3] **10**. 70) entdecke Erscheinung der Entstehung eines elektrischen Feldes infolge des Herabsinkens fester Körperchen in einer Fl., unterworfen. Als Leitfaden bediente er sich dabei der von SMOLUCHOWSKI (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau, Reihe A, **1903**. 182) aufgestellten Theorie dieser Erscheinung, welche auf der HELMHOLTZschen Theorie der Potentialdifferenzen fußt, die sich beim Durchpressen einer Fl. durch Capillarröhrchen an den Enden dieser letzteren ausbilden. Durch Messungen am Nitrobenzol, in welchem feinpulverisierter Quarzsand niedersank, wurde die Gültigkeit jener Theorie bestätigt gefunden. Auf Grund dieser Messungen und der Forderungen der Theorie hatte Vf. den *Potentialsprung der elektrischen Doppelschicht im Nitrobenzol* zu 0,053 Volt und deren Dicke zu $4{,}5 \cdot 10^{-7}$ cm bestimmt, welche Zahlenwerte mit den früher auf anderem Wege gefundenen vollkommen übereinstimmen. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau, Reihe A, **1913**. 131—44. 13/3. [3/3.*] Lemberg. Physikal. Univ.-Lab.)
V. ZAWIDZKI.

W. A. Douglas-Rudge, *Über die mit Staubwolken verbundene Elektrizitätserregung.* Es war früher (Philos. Magazine [6] **23**. 852; C. **1912**. II. 279) gezeigt worden, daß die Atmosphäre durch sich erhebende Staubwolken elektrisch auf- u. umgeladen wird. Zur näheren Unters. wurden bestimmte Pulver durch einen kräftigen Luftstoß oder -strom in einer Messingröhre von 2 cm Durchmesser zerstäubt. Der Staub passierte die Maschen eines zylinderförmigen Drahtnetzes von 10 cm Länge, das an den Messingzylinder angesetzt war und mit einem Elektro-

meter in Verb. stand. Die Staubpartikelchen geben ihre Ladung beim Durchgang durch die Maschen an das Drahtnetz ab, so daß der Sinn der Ladung am Elektrometer erkannt werden kann. Es ergab sich, daß *nichtmetallische Elemente positiv geladenen Staub* erzeugen, wenn das gepulverte Material durch einen Luftstrom zu einer Wolke aufgewirbelt wird, während *Metalle negativ* geladenen Staub liefern. *Feste (organische) Säuren und säurebildende Oxyde ergeben positiv geladenen, basische Oxyde negativ geladenen Staub.* Im allgemeinen hat die Ladung des Staubes das entgegengesetzte Vorzeichen wie das Ion derselben Substanz in Lsg. Bei Salzen hängt das Vorzeichen von der relativen Stärke des sauren und basischen Ions ab. Ähnlich gebaute Stoffe haben gleiche Ladungen. (Philos. Magazine [6] **25.** 481—94. April. University College. Bloemfontein.) MEYER.

David Leonhard Chapman, *Ein Beitrag zur Theorie der Elektrocapillarität.* Theoretisch-mathematische Betrachtungen, die sich in Kürze nicht wiedergeben lassen. (Philos. Magazine [6] **25.** 475—81. April. Jesus College. Oxford.) MEYER.

Ernst Friederich, *Untersuchungen über den alkalischen Sammler.* In gleicher Weise wie früher beim Leclanchéelement (Elektrochem. Ztschr. **16.** 219; C. **1910.** I. 985) sollen auch beim alkal. Sammler Fragen über den *zweckmäßigen Bau der Elektroden* behandelt werden. Für eine gute Sammlerelektrode werden folgende Bedingungen entwickelt: Die Schichtdicke der aktiven Masse darf eine von der spezifischen Leitfähigkeit bedingte Größe nicht überschreiten. Die aktive Masse muß auf einer ununterbrochen bis zur Ableitung hinführenden, gut leitenden Unterlage aufgebracht sein. Die aktive Masse muß in sich selbst genügend Poren haben für gute allseitige Berührung mit dem Elektrolyten. In der Umgebung jedes kleinen Teilchens aktiver Masse muß ein nicht von festen Körpern, sondern nur von dem Elektrolyten erfüllter Raum sein für die B. und Entfernung der bei der Überladung entstehenden Gasbläschen. Die Anordnung der aktiven Masse im Bleiakkumulator genügt diesen Forderungen vollkommen, und es gibt auch keine andere Möglichkeit als die angewandte, nämlich die Ausbreitung der aktiven Masse auf einer großen leitenden Unterlage von unangreifbarem oder praktisch unangreifbarem Metall in der Weise, daß die auf diese Weise hergestellte Elektrode überall mit dem Elektrolyten in Berührung ist.

Bei dem *Bau von Nickelelektroden* für den alkal. Sammler unter Beachtung der erwähnten vier Bedingungen ist das geringe Leitvermögen des Nickelsuperoxyds zu beachten. Man muß die aktive Ni_2O_3-Masse in einer sehr dünnen Schicht, die zu 0,25 mm berechnet wird, auf einen dünnen Metallkörper ausbreiten, dessen Dimensionen dadurch gegeben sind, daß er den Strom ohne Leitungsverlust bis zur Ableitung führen soll. Diese Unterlage muß schwammige Struktur haben und wurde durch Verkohlen von Geweben hergestellt. Das Kohlegewebe wird dann von den Aschebestandteilen durch Behandeln mit konz. Salzsäure befreit und in einem Bade von Nickelammoniumsulfat vernickelt, bis auf 100 qcm Gewebe 0,3 g Ni niedergeschlagen sind. Elektrolysiert man diese Elektrode anodisch, so entsteht Nickelsuperoxyd, zugleich wird aber Kohlenstoff gelöst, mit der Zeit allerdings immer weniger. Mit Benutzung dieser Ni-Elektrode wurde ein alkal. Nickeleisensammler konstruiert, dessen maximale Kapazität berechnet wurde. Es ergab sich eine gute Leistung. (Elektrochem. Ztschr. **19.** 301—4. Februar. 333—36. März; **20.** 6—10. April. 31—34. Mai. Charlottenburg.) MEYER.

L. S. Bagster und **B. Steele**, *Elektrolyse in verflüssigtem Schwefeldioxyd.* (Elektrochem. Ztschr. **19.** 307—11. Februar. — C. **1912.** I. 1953.) MEYER.

Heinrich Hörig, *Über die elektromotorische Kraft im Temperaturgefälle eines Metalles.* Wie Vf. vorläufig mitteilt, ist bei einem Ag-Draht eine EMK. der erwähnten Art, wenn überhaupt vorhanden, jedenfalls kleiner als 10^{-5} Volt pro Grad Temperaturdifferenz. (Physikal. Ztschr. **14**. 446—47. 15/5. [6/4.] Leipzig. Theoret.-Physikal. Inst. d. Univ.) BYK.

Hans Thirring, *Über die Selbstaufladung von Photozellen im Dunkeln und die Frage nach der aktiven Strahlung des Kaliums.* Die Selbstaufladung im Dunkeln bei K-Photozellen ist auf einen Voltaeffekt zurückzuführen. Sie wirken wie galvanische Elemente mit einer EMK. von etwa 2,8 Volt und einem inneren Widerstand der Größenordnung 10^{12} Ohm. Hieraus läßt sich auf eine schwache Ionisation im Inneren der Zelle schließen, was mit anderweitigen Beobachtungen über Radioaktivität des K im Einklang steht. (Physikal. Ztschr. **14**. 406—8. 1/5. [14/3.] Wien. Inst. f. theoret. Physik d. Univ.) BYK.

Harold Smith, *Eine spektroskopische Untersuchung der elektrischen büschelförmigen Entladung unter Wasser und Salzlösungen.* Zur Stromerzeugung diente ein großer Induktionsapparat, der mit Wechselstrom gespeist wurde. Als Elektrode wurden Platindrähte von verschiedenem Durchmesser angewendet, die bis auf das äußerste Ende in Glasröhren eingeschmolzen waren und einem Platinblech als anderer Elektrode gegenüberstanden. Die erste Elektrode wurde bei einer Reihe von Versuchen durch ein Quarzrohr ersetzt, das in eine Capillare auslief u. einen längeren Pt-Draht als Elektrode enthielt. In diesem Falle war keine büschelförmige Entladung zu beobachten, sondern bei hochgespannten Strömen ein Leuchten der Capillare. Das Licht des Büschels sowohl wie das der leuchtenden Capillare wurde spektroskopisch untersucht. Es wurden die Wasserstoff- und Sauerstofflinien beobachtet, ferner an der Platinelektrode Platinlinien. Bei Anwendung von Salzlsgg. waren die Linien des Metalles zu erkennen, ferner stets die gelbe Na-Linie, sowie gelegentlich rote und grüne Banden des Ca-Spektrums. Es wurde dann die Abhängigkeit der Intensität und Breite der verschiedenen Spektra von den Versuchsbedingungen, z. B. von der Stromdichte, von der Konz. der Salzlsgg., Einschaltung einer Funkenstrecke, untersucht. (Philos. Magazine [6] **25**. 461—75. April.) MEYER.

V. Ehrlich und **F. Russ**, *Über Messungen der elektrischen Größen an Siemensschen Ozonröhren.* Die chemischen Verss. mit der *stillen elektrischen Entladung* leiden bisher an dem Übelstande, daß die physikalischen Bedingungen der Entladung nur mangelhaft bekannt sind. Deshalb haben die Vff. sich bemüht, eine Methode zu finden, die die elektrischen Größen innerhalb der Gasstrecke des Ozonisators zu messen gestattet. Die Einzelheiten der Methode entziehen sich der Wiedergabe im Referat. Es gelang, diese für den Mechanismus der Rk. wichtigen Größen durch elektrische Messungen an den äußeren Belegungen der Röhre festzustellen. Es ergab sich, daß bei gegebener Stromausbeute die Spannung an der Gasstrecke ein Maß für den Leistungsverbrauch ist. Alle Mittel, die die Durchschlagsspannung herabsetzen, erhöhen daher die energetische Ausbeute. (Ztschr. f. Elektrochem. **19**. 330—40. 15/4. [12/3.] Wien. Elektrochem. Lab. d. K. K. Staatsgewerbeschule chem.-techn. Richtung.) SACKUR.

Karl Willy Wagner, *Zur Theorie der unvollkommenen Dielektrica.* Unter einem vollkommenen Dielektricum versteht der Verf. ein solches, dessen Verhalten im elektrischen Felde durch die beiden Begriffe Dielektrizitätskonstante und Leitfähigkeit erschöpft wird. Neuerdings sind jedoch besonders bei technischen Unterss.

mit Wechselströmen Erscheinungen beobachtet worden, wie sie bei derartigen vollkommenen Dielektricis nicht auftreten dürften. Infolge der sog. dielektrischen Nachwrkg. wird nämlich weit mehr elektrische Energie in Wärme umgewandelt, als bei den vollkommenen Dielektricis zu erwarten wäre. Die vorliegende Abhandlung entwickelt eine Theorie dieser Nachwrkg. für feste Stoffe; dieselbe wird durch die bisher vorliegenden Erfahrungen befriedigend bestätigt. (Ann. der Physik [4] **40.** 817—55. 29/4. [13/1.] Kaiserl. Telegraphen-Versuchsanstalt.) SACKUR.

A. Timiriazeff, *Über die innere Reibung verdünnter Gase und über den Zusammenhang der Gleitung zwischen Metall und Gas.* Nach den älteren Unterss. von KUNDT und WARBURG ist in sehr verd. Gasen die Gleitung dem Drucke umgekehrt proportional. Der Vf. stellt sich die Aufgabe, diese Erscheinung bis zu sehr kleinen Drucken hinab zu verfolgen und gleichzeitig eine Beziehung zwischen den ebenfalls in sehr verd. Gasen auftretenden Anomalien der Wärmeleitung zu suchen. Er arbeitete zu diesem Zwecke mit der Methode der konstanten Ablenkung nach ZEMPLÉN (Ann. der Physik [4] **38.** 71; C. **1912.** II. 83) in einem Druckbereich bis hinab zu 0,001 mm mit den Gasen *Luft*, *Kohlendioxyd*, *Wasserstoff.* Gleichzeitig wird die Theorie der Erscheinungen weiter entwickelt. Es ergibt sich, daß der Gleitungskoeffizient α zu dem von SMOLUCHOWSKI eingeführten Temperatursprungskoeffizienten γ durch die Gleichung: $\alpha = 8/15\,\gamma p$ verbunden ist. Die theoretischen Ergebnisse werden durch die Verss. gut bestätigt. (Ann. der Physik [4] **40.** 971—91. 29/4. [3/3.] Moskau. LEBEDEWsches Physik. Inst. an d. Städt. Univ.) SACKUR.

Bruno Wäser u. **E. H. Schulz**, *Die photographische und mikrophotographische Wiedergabe elektrolytischer Metallniederschläge VI.* (Vgl. Elektrochem. Ztschr. **19.** 304—07; C. **1913.** I. 1321.) Es wurden schmiedeeiserne Bleche von 0,3 mm Stärke und einer wirksamen Fläche von 6 × 12 cm in einer Lösung von 50 g $FeCl_2$ und 42 g NH_4Cl im Liter Wasser unter einer schützenden Schicht von 1 cm Paraffinöl elektrolysiert. Die Badspannung betrug 0,45 Volt, die kathodische Stromdichte 0,0016—0,002 Amp. pro ccm. Die Kathode bedeckte sich unter schwacher Gasentwicklung mit einem spröden hellgrauen, sammetartigen *Eisenniederschlage*, der leicht abblätterte und am unteren Teil punktartige Fehlerstellen aufwies. Bei 75-facher Vergrößerung erinnert der Niederschlag auffallend an einen Ni-Niederschlag. Die Anode hatte sich schwarzgrünlich verfärbt und zeigte nach dem Abwischen u. Mk. ebenfalls große Ähnlichkeit mit dem Ni-Niederschlag. Der Angriff der Säureionen ist dabei unregelmäßig erfolgt, und augenscheinlich spielt die Walzrichtung des Blechs eine Rolle. Es wurden dann Querschnitte von Kathodenblechen untersucht, die nach FR. FISCHER dargestellt waren und die Trennungsfuge zwischen Grundelektrode und Niederschlag sehr gut zeigten. Der Niederschlag repräsentiert sich als dichte homogene Masse von stellenweise krystallinischem Gefüge. (Elektrochem. Ztschr. **20.** 10—14. April.) MEYER.

D. A. Goldhammer, *Ein neues Verfahren für die Spektral- und Polarisationsphotometrie der photographisch wirksamen Strahlen.* Vf. führt im Anschluß an die Einrichtung des KÖNIG-MARTENSschen Spektralphotometers aus, daß man durch Aufsuchen der Stellen gleicher Helligkeit von Interferenzstreifen und Best. der Phasendifferenz an diesen zu einem den oben angegebenen Zwecken genügenden Verf. kommt. (Physikal. Ztschr. **14.** 388—94. 1/5. 1913. [Mai 1912.] Kasan.) BYK.

Chr. Winther, *Über eine einfache Methode zur absoluten Messung von ultravioletter und sichtbarer Strahlung.* Die absolute Messung einer einem lichtempfind-

lichen System zugeführten Energiemenge war bisher nur dann möglich, wenn das auffallende Licht streng monochromatisch, also spektral zerlegt war. Die hierdurch erreichbaren Intensitäten sind aber meist für photochemische Rkk. zu gering; man arbeitet photochemisch daher gewöhnlich mit unzerlegten Lichtquellen u. Strahlenfiltern. Die durch das Filter hindurchgehende Lichtenergie kann nun gemessen werden, indem man sie auf eine fluoreszierende Lsg. auffallen läßt und die entstehende Fluorescenz photometrisch mit der durch eine bekannte Lichtquelle erregten Fluorescenz vergleicht. Ein hierzu geeigneter App. wird als „*Fluorometer*" bezeichnet und beschrieben. Als Normallichtquelle dient eine Osramlampe, deren Energieemission mit dem Thermoelement geeicht wurde. Als fluoreszierende Lsgg. dienten *Rhodamin B* für Wellenlängen zwischen 600—460 $\mu\mu$, *Uranin* von 520 bis 254 $\mu\mu$ u. *Chinin*, für Ultraviolett bis 260 $\mu\mu$ herab. Die bei der Benutzung des Instrumentes notwendigen Korrektionen wurden für diese drei Lsgg. bestimmt und in Tabellen angegeben. Als *Strahlenfilter* wurden erprobt: für Blau (436 $\mu\mu$) eine Lsg. von Rhodamin B und Chininsulfat in H_2SO_4, für Violett (405 $\mu\mu$) eine Lsg. von Diamantfuchsin I und Chininhydrochlorid, für Ultraviolett 366 und 313 $\mu\mu$ je eine Lsg. von Diamantfuchsin und eine solche von Kaliumchromat mit Nitrosodimethylanilin. Für alle diese Filter wurden außerdem die Absorptionskoeffizienten bestimmt. Für die fluoreszierenden Farbstoffe Rhodamin B und Uranin ergab sich, daß der Nutzeffekt der Fluorescenz von der Wellenlänge des erregenden Lichtes unabhängig ist. (Ztschr. f. Elektrochem. **19**. 389—97. 1/5. [20/3.] Chem. Univ.-Lab. Kopenhagen.) SACKUR.

R. W. Wood, *Über die Festhaltung der Strahlung durch totale Reflexion.* Bei Verss. über die Reflexion der *Strahlung* einer Quecksilberlampe an *Rhodaminreflektoren* wurde von COOPER HEWITT beobachtet, daß die Fluorescenz viel stärker war, wenn die mit Rhodamin gefärbte Celluloidplatte mit weißem Papier gedeckt war, als wenn Silberpapier die Abdeckung bildete. Vf. bestätigte diese Beobachtung, indem er in der Mitte einer weißen Porzellanplatte auf einer kleinen Kreisfläche Silber niederschlug und die ganze Platte mit einem mit Rhodaminlösung (oder Fluoresceinlösung) gefärbten Film bedeckte: trotz des hohen Reflexionsvermögens des polierten Silbers war die Intensität der Fluorescenz im Bereich der Silberfläche so gering, daß diese fast schwarz im Gegensatz zu der strahlenden Fluorescenz des Porzellans erschien. Wurde der gefärbte Film von der Porzellanplatte entfernt, so wurde die Fluorescenz noch schwächer als die des mit Silbergrund versehenen Teils der Platte. Vf. erklärt die Erscheinung, daß die weiße Porzellanoberfläche die Intensität der Fluorescenz des Films verstärkt, im wesentlichen damit, daß die matte Oberfläche die durch innere Reflexion im Film festgehaltene Strahlungsenergie in Freiheit setzt. (Philos. Magazine [6] **25**. 449—52. April.) BUGGE.

H. Sieveking, *Entwickelung und Stand der Forschung über die Röntgenstrahlen.* Vf. gibt, in Anlehnung an das als Band 45 der Sammlung „Die Wissenschaft" erschienene Buch von R. POHLE (Verlag VIEWEG), einen Überblick über den jetzigen Stand unseres Wissens von den *X-Strahlen.* (Die Naturwissenschaften **1**. 393—96. 25/4. Karlsruhe.) BUGGE.

W. Kaufmann, *Über eine Regel bezüglich der fluoreszierenden Röntgenstrahlen.* Die von OWEN (Proc. Royal Soc. London, Serie A. **86**. 426; C. **1912**. II. 177) für die Absorption in Gasen gefundene Abhängigkeit vom At.-Gew. des Strahlers gilt auch für die Absorption durch Al, überhaupt für jeden absorbierenden Körper,

dessen At.-Gew. außerhalb der Reihe derjenigen der in Betracht gezogenen emittierenden Substanzen liegt. (Physikal. Ztschr. **14**. 386—87. 1/5. [20/3.] Königsberg.) BYK.

J. **Herweg**, *Über die Beugungserscheinungen der Röntgenstrahlen am Gips.* Der Gips zeigt zwei ausgesprochene Richtungen, in denen er außerordentlich einfache Beugungsbilder liefert, die des sog. seidigen und muscheligen Bruches. Vf. schließt hieraus, daß die Moleküle längs dieser Richtungen in geraden Linien angeordnet sind. (Physikal. Ztschr. **14**. 417—20. 15/5. [14/4.] Greifswald. Physikal. Inst. d. Univ.) BYK.

M. **Laue**, *Kritische Bemerkungen zu den Deutungen der Photogramme von Friedrich und Knipping.* Vf. erörtert die außerhalb der Interferenztheorie aufgestellten Erklärungsvers. der Beobachtungen von FRIEDRICH (Ztschr. f. Krystallogr. **52**. 58; C. **1913**. I. 1387) und kommt zu dem Schlusse, daß die Interferenztheorie die Erscheinungen am besten darstellt. (Physikal. Ztschr. **14**. 421—23. 15/5. [1/4.] Zürich.) BYK.

Gyözö **Zemplén**, *Schwingungszahl der Röntgenstrahlen und Quantenhypothese.* (Vgl. vorst. Ref.) Vf. berechnet, daß die bei einem Elektronenstoß in Röntgenstrahlenergie übergehende Energie 800-mal kleiner ist als das Elementarquantum der Röntgenstrahlen, während sie doch ein genaues Vielfaches hiervon sein sollte. (Physikal. Ztschr. **14**. 423—24. 15/5. [März.] Budapest.) BYK.

J. **Stark** und H. **Kirschbaum**, *Zerstreuung und bewegte Intensität der Kanalstrahlen.* (Vgl. J. STARK, Physikal. Ztschr. **14**. 102; C. **1913**. I. 991; STARK, FISCHER und KIRSCHBAUM, Ann. der Physik [4] **40**. 499; C. **1913**. I. 1570.) Nach theoretischen Überlegungen untersuchen Vff. den Einfluß, den das Mol.-Gew. des Gases, in dem Kanalstrahlen verlaufen, auf die bewegte Intensität ausübt. Kanalstrahlen der gleichen Art, aber verschiedener Geschwindigkeit, werden verschieden stark zerstreut. Die Zerstreuung von Kanalstrahlen großer M. wird am Hg als einem extremen Falle untersucht. Die Resultate im einzelnen haben überwiegend physikalisches Interesse. (Physikal. Ztschr. **14**. 433—39. 15/5. [24/3.] Aachen. Physikal. Inst. d. Techn. Hochschule.) BYK.

W. F. G. **Swann**, *Die Schwingungstheorie der X-Strahlen, γ-Strahlen und photoelektrischen Strahlen und die asymmetrische Emission von β-Strahlen.* Wenn *X-Strahlen* oder *ultraviolette Strahlen* auf eine dünne Metallschicht fallen, sind bekanntlich die Werte für die Zahl u. die Geschwindigkeit der erzeugten *β-Strahlen* für die Emergenzstrahlung größer als für die Inzidenzstrahlung. Da die Erklärung dieser Asymmetrie auf Grund der Wellentheorie großen Schwierigkeiten begegnet, hat man vielfach diese Theorie zugunsten einer Korpuskulartheorie aufgegeben. Vf. gibt in der vorliegenden Abhandlung eine theoretische Unters. der Einw. eines elektromagnetischen Wellenzuges auf freie Elektronen u. auf Atome, und bemüht sich zu zeigen, daß bis zu einem gewissen Grade der Mangel an Symmetrie bei der Austreibung der β-Strahlen mit einer modifizierten Schwingungstheorie in Einklang gebracht werden kann. Näheres Eingehen auf die Arbeit würde über den Rahmen eines Referates hinausgehen, weshalb auf das Original verwiesen werden muß. (Philos. Magazine [6] **25**. 534—57. April. Sheffield Univ.) BUGGE.

H. **Geiger** und E. **Marsden**, *Die Gesetze der Ablenkung der α-Teilchen um große Winkel.* Die vorliegende experimentelle Unters. wurde in Hinsicht auf die von RUTHERFORD aufgestellte Theorie ausgeführt, nach der im Atom eine zentrale

elektrische Ladung hoher Intensität konzentriert ist. Die Bestätigung dieser Theorie konnte auf Grund der Streuungsgesetze erhalten werden, welche sich aus der Theorie ableiten. Folgende Beziehungen wurden experimentell festgestellt. Die Zahl der *α-Teilchen*, die aus einer streuenden Folie unter einem Winkel Φ mit dem ursprünglichen Strahl heraustreten, variiert proportional $1/\sin^4 \Phi/_2$, wenn die α-Teilchen auf einer bestimmten Fläche in konstantem Abstand von der Folie gezählt werden. Diese Beziehung wurde für Winkel zwischen 5 u. 150° geprüft, wobei die Zahl der α-Teilchen zwischen 1 u. 250000 schwankte. Die Zahl der in einer bestimmten Richtung gestreuten α-Teilchen ist für Folien von geringer Dicke direkt proportional der Dicke der streuenden Folie. Bei Folien von größerer Dicke verursacht die Abnahme der Geschwindigkeit der α-Teilchen in der Folie eine etwas schnellere Zunahme des Betrages der Streuung. Die Streuung pro Atom variiert für Folien aus verschiedenem Material annähernd mit dem Quadrat des Atomgewichts; diese Beziehung wurde an der Hand von Folien aus Elementen vom At.-Gew. 12 bis 197 geprüft. Der Betrag der Streuung durch eine bestimmte Folie ist nahezu umgekehrt proportional der vierten Potenz der Geschwindigkeit der einfallenden α-Teilchen; hierbei wurden Geschwindigkeiten in Betracht gezogen, bei denen die Zahl der gestreuten Teilchen wie 1 : 10 variierte. Quantitative Verss. zeigen, daß der Teil der α-Teilchen aus *Radium C*, der durch Goldfolie von 1 mm Luftäquivalent ($2{,}1 \times 10^{-5}$ cm) um einen Winkel von 45° gestreut wird, $3{,}7 \times 10^{-7}$ beträgt, wenn die gestreuten Teilchen auf einem Schirm von 1 qmm Fläche in einem Abstand von 1 cm von der streuenden Folie gezählt werden. Hieraus kann im Zusammenhang mit den vorher erwähnten Resultaten berechnet werden, daß die Zahl der Elementarladungen, welche das Zentrum des Atoms bilden, gleich der Hälfte des At.-Gew. ist. (Philos. Magazine [6] **25**. 604—23. April.) BUGGE.

J. Gadamer, *Über die Racemisation der Tropasäure und ihrer Ester; zugleich eine Theorie der Racemisation, Substitution und Waldenschen Umkehrung.* (Vgl. Chem.-Ztg. **36**. 1327; C. **1913**. I. 2.) Vf. hat die Vorgänge der Racemisation und Substitution von einem gemeinschaftlichen Gesichtspunkte behandelt u. dabei nur zwei kaum noch bestrittene Voraussetzungen benutzt, nämlich die Wrkg. der Affinität im Raume und die davon untrennbare Teilbarkeit der Affinität in kleinere Beträge als die sog. Valenzen. Mit diesen Mitteln hat Vf. in vielen Fällen den Verlauf der Substitution gewissermaßen voraussagen können; in anderen Fällen konnte Vf. zeigen, daß der Mechanismus einer Rk. sicher anders ist, als man bisher anzunehmen gewöhnt war. Die Ergebnisse dieser Erwägungen lassen sich in folgenden Sätzen zusammenfassen.

1. Während des Substitutionsvorganges ist das Zentralatom (das Atom, an welchem ein Atom oder Komplex durch einen anderen gleichwertigen Komplex ersetzt wird) in keinem Augenblick mit weniger Atomen oder Komplexen verbunden, als vor der Rk. — 2. Der Substitutionsprozeß verläuft in mehreren Phasen: a) B. einer Additionsverb., b) Zerfall der letzteren in anderem Sinne. — 3. Die Addition erfolgt progressiv, derart, daß Affinitätsbruchteile in dem Maße wie sie verfügbar werden, zur Verknüpfung der Atome verbraucht werden.

4. Die Additionsprodd. können kettenförmig oder ringförmig sein. a) Kettenförmige Additionsprodd. kommen nach dem Schema:

$$AB + CD = C\text{---}AB\text{---}D = CA + BD$$

zustande. Charakteristisch ist, daß derjenige Teil des Substitutionsreagenses, welcher den auszustoßenden Komplex vom Zentralatom loslöst, nicht selbst mit dem Zentralatom in Verbindung tritt, sondern nur für den anderen Teil des Substitutionsreagenses am Zentralatom Affinitätsbeträge und Platz verfügbar macht. Der Platz kann nur

an der entgegengesetzten Stelle des Zentralatoms frei werden, da $C \cdots AB \cdots D$ möglichst sym., d. h. in Gleichgewichtslage angeordnet sein muß. Bei solchen Verbb., welche zur Stereoisomerie befähigt sind, tritt Konfigurationswechsel (WALDENsche Umkehrung) ein. — b) Ringförmige Additionsprodd. kommen nach dem Schema:

$$AB + >C = \underset{\underset{C}{\vee}}{AB} = AC + B$$

zustande. Charakteristisch ist, daß das Substitutionsreagens die durch Loslösung des auszustoßenden Komplexes verfügbar werdenden Affinitätsbeträge dazu benutzt, um sich selbst mit dem Zentralatom zu verbinden. Eine Konfigurationsänderung findet nicht statt.

5. Zur Erzeugung der ringförmigen Bindung sind nicht ganze Valenzen erforderlich, sondern es genügen Valenzlinien. Mehrwertigkeit ist daher nicht notwendig. Besonders geeignet zur Herbeiführung einer ringförmigen Bindung sind aber solche Komplexe, deren Hauptatom eine höhere Wertigkeitsstufe annehmen kann (O, N, P usw.). — 6. Ob kettenförmige oder ringförmige Addition stattfindet, hängt nicht allein von dem Substitutionsreagens ab, sondern auch wesentlich von den Eigenschaften des Körpers, der eine Substitution erfahren soll. Es können also auch kettenförmige und ringförmige Additionsprodd. in Konkurrenz entstehen. — 7. Es ist daher nicht möglich, die Substitutionsreagenzien scharf in die beiden Klassen 4a und 4b zu trennen und zwischen „anormal" und „normal" wirkenden zu unterscheiden. — 8. Nur die sorgfältige Abwägung aller in Betracht kommenden Faktoren läßt mit einiger Sicherheit voraussehen, ob kettenförmige oder ringförmige Additionsprodd. entstehen werden, und ob daher Substitution mit oder ohne Konfigurationsänderung eintreten wird. — Diese neue Theorie wird vom Vf. auf eine Anzahl bisher noch ungelöster Probleme angewandt.

Experimenteller Teil. (Mitbearbeitet von **Max Kuntze**.) Die aus dem Ag-Salz der d- und l-Tropasäure und C_2H_5J dargestellten *d-* und *l-Tropasäureäthylester*, $[\alpha]_D^{14} = +46{,}6^0$ (in absol. A., c = 9,008), bezw. $[\alpha]_D^{12} = -47{,}5^0$ (c = 9,892) wurden durch alkoh. Kalilauge in der Kälte im Laufe einiger Stdn. völlig inaktiviert, während die freien, *opt.-akt. Tropasäuren* alkoh. Kalilauge und Chinolin gegenüber unverändert blieben. — *Hyoscyamin* geht bei 6-stdg. Erhitzen auf 108°, also über seinen F., vollständig in Atropin über, während es bei 99,6—100,2° unter 0,1—3 mm Druck, also etwas unterhalb seines F., unverändert sublimiert. Hieraus geht hervor, daß Wärme allein keine racemisierende Wrkg. ausübt, und daß die im ersten Vers. beobachtete Racemisierung des Hyoscyamins nur auf elektrolytische Dissoziation, die bereits beim Schmelzen des trocknen Alkaloids eintritt, zurückgeführt werden kann. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **87**. 312—92. 1/4. 1913. [Weihnachten 1912.] Breslau. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Clive Cuthbertson, *Über die Refraktion und Dispersion gasförmiger Verbindungen und über die Ursache der Abweichung vom additiven Verhalten.* Während das Refraktionsvermögen fester und fl. Verbb. sich additiv aus dem Refraktionsvermögen der Bestandteile berechnen läßt, trifft dies für gasförmige Verbb. nicht mehr zu, wie auf Grund von Messungen der Refraktion u. Dispersion einer Reihe von gasförmigen Elementen u. Verbb. zwischen 6708 und 4800 $\lambda\lambda$ gezeigt werden konnte (Proc. Royal Soc. London **84**. A. 13—15; C. **1910**. II. 863). Aus einer Zusammenstellung der bisherigen Messungen geht hervor, daß das Brechungsvermögen von HCl, HBr, HJ, H_2S und SO_2 geringer ist als die Summe der Brechungsvermögen der Bestandteile, u. daß die Dispersionskraft der Verbb. zwischen denen der Bestandteile liegt. In den Spektren des Cl_2, Br_2, J_2 u. S treten je eine starke

Absorptionsbande im Violett und nahe beim Ultraviolett auf, die bei den Verbb. nicht vorkommen. Im NO, N_2O, NH_3 u. O_3 ist das Brechungsvermögen der Verbb. größer als die Summe der Brechungsvermögen der Bestandteile, u. die Dispersionskraft der Verbb. ist ebenfalls größer als die jeder Komponente. In den Spektren dieser vier Verbb. erscheinen im Ultraviolett Absorptionsbanden, die in den Spektren der Elemente nicht vorhanden sind.

Zur Erklärung dieser Erscheinungen wird folgende Hypothese aufgestellt. Das *Brechungsvermögen eines gasförmigen Elementes* (ausgenommen sind die im gasförmigen Zustande atomar auftretenden) oder einer gasförmigen Verb. *besteht aus zwei Teilen*, einem atomaren u. einem interatomaren. Der atomare Teil rührt von Schwingungen der Teile desselben Atoms in bezug aufeinander her. Die freie Frequenz liegt im äußersten Violett, und die Dispersionskurve ist im sichtbaren Teile sehr flach. Der hiervon herrührende Teil der Brechbarkeit beträgt 0,8—0,9 der Gesamtbrechbarkeit im Sichtbaren. Die hiermit verbundene Absorption liegt im SCHUMANNschen Bezirk. Die atomare Brechbarkeit scheint ziemlich konstant zu sein. Der interatomare Teil der Brechbarkeit rührt von Schwingungen her, die auf Kräfte zurückzuführen sind, die ihren Sitz in mehr als einem Atom desselben Moleküls haben. Die interatomare Brechbarkeit eines Atoms hängt demnach auch von den anderen Atomen ab, mit denen dieses verbunden ist, und auch von der Art der Bindung. Wenn zwei Elemente sich unter B. einer Verb. vereinigen, so sind die beobachteten Änderungen der Refraktion, Dispersion und Absorption zurückzuführen auf das Verschwinden und Neuauftreten gewisser interatomarer Teile der Brechbarkeit und interatomarer freier Frequenzen. (Philos. Magazine [6] **25**. 592—604. April.) MEYER.

F. **Schwers**, *Nochmals zu einer Formel für den Brechungsexponenten binärer Gemische. Antwort auf eine Kritik des Herrn A. Mazzucchelli.* (Vgl. Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences **1912**. 719; Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **21**. II. 701; C. **1913**. I. 498. 991.) Fortsetzung der Polemik. Vf. bestreitet insbesondere, daß seine Formel mit einer von MAZZUCCHELLI vorgeschlagenen übereinstimmt. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **22**. I. 447—52. 6/4.) BYK.

Heinrich Könemann, *Die Verteilung der Emission in dem Bogen zwischen Metallstäben für Wellenlängen unterhalb $\lambda = 4000$.* Die Bogenspektren einer Reihe von Metallen (Sn, Zn, Pb, Ca, Tl, Cd, Mg, Al, Cu, Ag) wurden im Bereiche von 4000—2000 Angströmeinheiten mit einem Quarzspektrographen aufgenommen und auf die Verteilung der Emission im Bogen untersucht. Das bisher nur in wenigen Fällen bekannte Auftreten von Funkenlinien im Bogen erwies sich als allgemeine Eigenschaft des Bogenspektrums. In der Richtung von Pol zu Pol weist eine Anzahl Linien gleichförmige Intensität auf, andere Linien sind an beiden Polen verstärkt, wieder andere finden sich nur am — Pol oder + Pol oder an beiden. Auch innerhalb desselben Spektrums ist bald der eine, bald der andere Pol verstärkt. Unter den nicht verstärkten Linien finden sich vielfach Bogenlinien; Linien, welche die größten Unterschiede zeigen oder nur an den Polen vorkommen, sind durchweg die als „enhanced lines" bekannten Funkenlinien. Die Mehrzahl der an den Polen verstärkten Linien findet sich im Ultraviolett. Das Auftreten der Funkenlinien in der Nähe der Pole erklärt die von manchen Autoren gefundenen Unterschiede der ultravioletten Spektren bei langen und kurzen Bogen. Das spektrale Verhalten wurde mit den thermischen, chemischen und elektrischen Eigenschaften der betreffenden Elemente verglichen, ohne daß sich indes hier bestimmte Zusammenhänge feststellen ließen. Eine Diskussion der bisher für die Erklärung der Verschiedenheit der Spektren herangezogenen Ursachen führt zu

dem Schluß, daß weder die Temperaturverteilung allein, noch die Verteilung der Potentialgradienten allein das Auftreten der Funkenlinien erklären kann. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie **12.** 65—76. April. 123—43. Mai. Münster. Physikal. Inst. d. Univ.) BYK.

Karl Schaum, *Notiz über spektrale Absorption und Polymorphismus.* (Vgl. SMITS, Ztschr. f. physik. Ch. **82.** 657; C. **1913.** I. 2016; TAMMANN, Ztschr. f. physik. Ch. **82.** 172; C. **1913.** I. 1381.) Die früher als Beispiel einer physikalischen Polymorphie angesprochene des *Benzophenons* ist in der Tat eine chemische. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie **12.** 143—44. Mai. [April.] Leipzig.) BYK.

W. Voigt, *Über die Intensitätsverteilung innerhalb einer Spektrallinie.* Messungen über die Verteilung der Absorption innerhalb einer einzelnen Linie wurden an den beiden gelben Na-Linien und der roten Li-Linie angestellt und mit einer Theorie des Vfs. verglichen, die den Einfluß der molekularen Zusammenstöße in Betracht zieht; die Übereinstimmung ist keine absolute. (Physikal. Ztschr. **14.** 377—81. 1/5. [6/4.] Göttingen.) BYK.

Manne Siegbahn, *Ein Verfahren zur Demonstration von Spektralplatten in ihren richtigen Farben.* Man photographiert das gewünschte Spektrum mit demselben Spektralapp., mit dem man es nachher projiziert. (Physikal. Ztschr. **14.** 412. 1/5. [14/1.].) BYK.

J. Stark, *Bemerkungen zu einer Mitteilung der Herren F. Burger und J. Koenigsberger über das elektrische Verhalten einiger Dämpfe mit Bandenabsorption.* Nach dem Vf. haben die beiden Autoren (vgl. Physikal. Ztschr. **13.** 1198; C. **1913.** I. 499) auf Ansichten des Vfs. betreffend die Theorie der Bandenspektren in mißverständlicher Weise bezug genommen. (Physikal. Ztschr. **14.** 454—56. 15/5. [27/3.] Aachen. Physikal. Inst. d. Techn. Hochschule.) BYK.

Robert Wright, *Die Beziehung zwischen den Absorptionsspektren von Säuren und ihren Salzen.* Teil I. *Natriumsalze.* Die Absorption der *Ameisensäure* wird bei der B. des Na-Salzes deutlich, die der Homologen, *Essigsäure*, *Propionsäure*, *Buttersäure*, *Isovaleriansäure* immer weniger vermindert; bei *Mono-*, *Di-* und *Trichloressigsäure* haben die Na-Salze dieselbe Absorption wie die Säuren. Bei der *Oxalsäure* nimmt die Absorption bei der Neutralisation etwas ab; dieser Effekt ist bei der *Malonsäure* geringer, bei der *Bernsteinsäure* fast verschwunden; Natriumfumarat hat dieselbe Absorption wie *Fumarsäure*. *Benzoesäure*, *Phenylessigsäure*, *Phenylpropionsäure*, *Pikrinsäure*, *Hippursäure* haben nahezu oder genau dieselbe Absorption wie die Na-Salze; bei der *Zimtsäure* sinkt, bei *Salicylsäure* u. *Phenol* steigt die Absorption etwas bei der Neutralisation. *Schwefelwasserstoff* und *arsenige Säure* zeigen eine starke Zunahme der Absorption bei der Neutralisation mit NaOH. Aus diesen Resultaten folgt jedenfalls, daß eine Änderung im Ionisationsgrad nicht notwendig die Absorption ändert, und daß die Absorption eines Na-Salzes von der seiner S. abweichen kann, auch wenn eine molekulare Umlagerung kaum möglich ist. (Journ. Chem. Soc. London **103.** 528—32. April. Belfast. Queen's Univ. London. Univ. College.) FRANZ.

R. A. Houstoun, *Die Absorption von Licht seitens anorganischer Salze.* Vf. hat mit einer Reihe von Mitarbeitern, **J. S. Anderson**, **A. R. Brown**, **C. Cochrane**, **A. H. Gray**, die im Titel genannten Absorptionserscheinungen untersucht u. gibt

hier eine Zusammenfassung von 11 in den Proceedings of the Royal Society of Edinburgh veröffentlichten Arbeiten. Zur Prüfung der Anschauungen von DRUDE über die schwingenden Systeme in den Molekeln anorganischer Salze wurde der molekulare Extinktionskoeffizient einiger *Salze* von *Kobalt*, *Nickel*, *Kupfer*, *Eisen* bestimmt, und zwar im Ultrarot mit der Thermosäule, im Sichtbaren mit einem Spektrophotometer, im Ultraviolett mit einem photographischen Spektrophotometer eigener Konstruktion, wobei das Prinzip benutzt wird, daß zwei Lichtstrahlenbündel von der gleichen Wellenlänge auf benachbarte Stellen derselben photographischen Platte fallen u. dort in der gleichen Zeit gleiche Schwärzung hervorbringen. Die Koeffizienten der Jodide, Bromide, Chloride, Fluoride, Nitrate und Sulfate von Co u. von Ni werden als Funktionen der Wellenlänge graphisch dargestellt, und es zeigte sich, daß diese in roher Annäherung additiv sind. Viele Kupfersalze sind im Ultrarot additiv, weisen aber im Ultraviolett Unterschiede auf. Die Farbenänderungen beruhen nach dem Vf. auf Hydrierung, nicht auf elektrolytischer Dissoziation. Die Farben wasserfreier Cu-, Co-, Ni-Salze in Aceton und A. sind charakteristischer als in W.; die Additivität geht hier verloren. (Physikal. Ztschr. **14**. 424—29. 15/5. [11/4.].) BYK.

J. Sam. Guy, **E. J. Shaeffer** und **Harry C. Jones**, *Die Änderung der Absorption des Lichtes durch Wasser infolge der Gegenwart stark hydrierter Salze, nachgewiesen mit Hilfe des Radiomikrometers. — Neuer Beweis für die Solvattheorie der Lösungen.* (Amer. Chem. Journ. **49**. 265—86. — C. **1913**. I. 1655.) BYK.

R. W. Wood, *Resonanzversuche mit den längsten Wärmewellen.* (Philos. Magazine [6] **25**. 440—43. April. — C. **1913**. I. 1657.) BUGGE.

O. M. Corbino, *Neue Untersuchungen über die spezifische Wärme der Metalle bei hohen Temperaturen.* (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **21**. I. 181; C. **1912**. I. 1175.) Vf. beschreibt eine Lampe zur Einführung verschiedenartiger Metallfäden bei Best. der spezifischen Wärme nach dem früher angegebenen Verf. und eine Modifikation der elektrischen Meßmethode, die durch das schnellere zeitliche Anwachsen der Fadentemp. bei höheren Tempp. erforderlich wird. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **22**. I. 430—37. 6/4.) BYK.

H. E. Armstrong und **R. T. Colgate**, *Studien über Oxydation. a) Die Art des Vorganges. b) Passivität der Metalle. c) Höhere Metalloxyde. d) Oxydation mit Permanganat. e) Oxydation von Kohlenstoff.* In Fortführung der Arbeit ARMSTRONGS (Journ. Soc. Chem. Ind. **24**. 473; C. **1905**. II. 1074) stellen Vff. den allgemeinen Satz auf, daß in jedem Falle einer Oxydation die Einw. des Oxydationsmittels auf die zu oxydierende Substanz nur in Ggw. eines Elektrolyten stattfindet; es wird bewiesen, daß keine unmittelbare Verb. des Oxydationsmittels mit der zu oxydierenden Substanz stattfindet, sondern daß ersteres nur als Depolarisator wirkt und eine „Hydroxylation" des letzteren herbeiführt. Dabei entsteht als erstes Prod. vieler solcher Rkk. — ob bei allen ist noch fraglich — H_2O_2. Da indes bisher die Versuchsbedingungen meist derartige waren, daß das H_2O_2 unmittelbar wieder zersetzt wurde, so ist es nicht überraschend, wenn es vielfach nicht gefunden wurde. Wenn indes besondere günstige Versuchsbedingungen eingehalten werden, ist sein Nachweis wohl möglich, und die Zahl der Fälle, in denen das geschehen ist, ist jetzt beträchtlich.

Das Problem der Korrosion der Metalle ist noch weit davon entfernt, in allen Einzelheiten gelöst zu sein und es ist augenscheinlich, daß ein Fortschritt hierin erzielt werden kann durch ein planvolles Studium der Wrkg. von Oxydationsmitteln,

insbesondere der Auflösung von Metallen in SS., die Vff. an einigen Beispielen auf Grund von Verss. näher besprechen. Auf gleichem Wege — der Einw. von H_2O_2 und SS. auf Metalle als Anoden — hat sich auch die Bedeutung der höheren, labilen Verbindungsformen der Metalle mit O ergeben, z. B. wahrscheinlich für die Erklärung der Passivität der Metalle. Auch ist zu erwarten, daß durch die Anwendung der im Vorstehenden niedergelegten Erfahrungen und Erkenntnisse die Wirksamkeit eines so vielfach angewendeten Oxydationsmittels wie des $KMnO_4$, sowie von Oxydationsmitteln überhaupt genauer erkannt wird als bisher. Wegen der Einzelheiten der Erörterungen und der Besprechung der angestellten Verss. muß auf das Original verwiesen werden. Erwähnt sei nur noch, daß Vff. noch auf die Unterss. WIELANDS kurz eingehen (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**. 679; C. **1912**. I. 1177), und daß sie im Gegensatz zu dessen Erklärungsvers. annehmen, daß das Pd-Schwarz die unmittelbare B. von CO_2 aus CO und von H vermittelt, und daß *Ameisensäure* erst durch Reduktion des CO_2 mittels des durch das Pd absorbierten H entsteht. Auf die kurze Erörterung der Vorgänge bei der Oxydation von C durch O (RHEAD u. WHEELER, Journ. Chem. Soc. London **101**. 846; C. **1912**. II. 412) sei verwiesen. (Journ. Soc. Chem. Ind. **32**. 391—97. 30/4. [3/6.*].) RÜHLE.

Anorganische Chemie.

H. B. North und **A. M. Hageman**, *Einige neue Reaktionen mit Thionylchlorid.* (Vergl. Journ. Americ. Chem. Soc. **35**. 352; C. **1913**. I. 2088.) Es wurde nun die *Einw. von Thionylchlorid auf höhere Oxyde und Peroxyde* untersucht. Diese (Bariumperoxyd, Bleiperoxyd, Mangandioxyd) reagieren leicht mit Thionylchlorid bei höherer Temp. (150°), und zwar im allgemeinen so, daß die Rk. bei einem großen Überschuß von Thionylchlorid nach Gleichung I. unter B. des Metallchlorids, von Sulfurylchlorid und von schwefliger S., bei molekularen Anteilen der reagierenden Körper aber nach Gleichung II. unter B. des Metallchlorids, von Sulfurylchlorid und des Metallsulfats verläuft:

$$\text{I. } RO_2 + 2SOCl_2 = RCl_2 + SO_2 + SO_2Cl_2;$$
$$\text{II. } 2RO_2 + 2SOCl_2 = RCl_2 + RSO_4 + SO_2Cl_2;$$
$$\text{III. } Pb_3O_4 + 4SOCl_2 = 3PbCl_2 + 3SO_2 + SO_2Cl_2;$$
$$\text{IV. } 2Pb_3O_4 + 6SOCl_2 = 5PbCl_2 + PbSO_4 + 4SO_2 + SO_2Cl_2$$

Bei Änderung der Mengenverhältnisse der Reagenzien tritt eine Kombination der beiden Reaktionsweisen auf. — *Natriumperoxyd* reagiert schon bei gewöhnlicher Temp. mit bedeutender Heftigkeit unter Wärmeentw. u. Entflammung nach I. oder II. — Die Rk. mit *Mennige* (*Bleitetroxyd*) verläuft nach III. oder IV. (Journ. Americ. Chem. Soc. **35**. 543—46. Mai. [24/3.] Rutgers Coll. New Brunswick N. J.) BLOCH.

Eugène Cornec, *Elektrische Leitfähigkeit der Gemische von seleniger Säure und Ammoniak.* Bei einer Wiederholung der Verss. von MIOLATI u. MASCETTI (Gazz. chim. ital. **31**. I. 93; C. **1901**. I. 1137) mit Lsgg. von verschiedener Konz. konnte Vf. feststellen, daß ein Salz aus 3 Mol. NH_3 und 1 Mol. H_2SeO_3 in Lsg. nicht existiert, und daß sich die selenige S. in Lsg. wie eine zweibasische S. verhält, deren beide Säuregruppen von verschiedener Stärke sind. Die Kurven zeigen einen Knick, welcher dem Diselenit, $SeO_3H \cdot NH_4$, entspricht, und ein dem neutralen Selenit, $SeO_3(NH_4)_2$, entsprechendes Maximum. (Ann. Chim. et Phys. [8] **27**. 697—701. April.) DÜSTERBEHN.

F. Louis Perrot und **Georges Baume**, *Beitrag zur Kenntnis des Atomgewichtes des Chlors.* (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] **35.** 232—39. 15/3. — C. **1912.** II. 1520; **1913.** I. 1751.) DÜSTERBEHN.

Daniel Berthelot und **Henri Gaudechon**, *Über die Dissoziation der gasförmigen Verbindungen durch das Licht; wasserstoffhaltige Gase der Stickstoff- und Kohlenstoffgruppe; verschiedene Gase.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **156.** 889; C. **1913.** I. 1569.) Gruppe des N. *Ammoniakgas* wird durch die Strahlen einer Hg-Lampe von 220 Volt innerhalb 2 Stdn. fast völlig zers. Dagegen gelingt eine Vereinigung von N und H zu NH_3 selbst in Ggw. von W. oder H_2SO_4 nicht. — Reiner, nicht selbstentzündlicher *Phosphorwasserstoff*, H_3P, bleibt in diffusem Licht unverändert; dagegen scheidet das Gas, wenn es der Wrkg. einer Hg-Lampe ausgesetzt wird, im Laufe von einigen Minuten gelbe Nebel ab, u. die Wandungen der Quarzröhre bedecken sich mit einer schillernden Schicht von Phosphor. Bei selbstentzündlichem Phosphorwasserstoff tritt die B. des gelben Nebels und die Abscheidung von P in einer Quarzröhre augenblicklich ein, während in Röhren aus gewöhnlichem u. selbst in solchen aus Flintglas, welche alle Strahlen $\lambda > 0{,}30$, bezw. $0{,}25\,\mu$ zurückhalten, eine derartige Zers. im Laufe einer halben Stde. nicht auftritt. Der in den Quarzröhren entstehende, oben erwähnte Nd. enthält etwas H_2P_4. Der *fl. Phosphorwasserstoff* wird durch die ultravioletten Strahlen zwischen 0,30 und $0{,}25\,\mu$ (Flintglasröhren) zers., nicht aber durch solche von $\lambda > 0{,}30$ (Röhren aus gewöhnlichem Glas). — *Arsenwasserstoff*, H_3As, wird durch diffuses Licht nicht, durch direktes Sonnenlicht und ultraviolette Strahlen von $\lambda > 0{,}25\,\mu$ nur äußerst langsam zers. In Quarzröhren beginnt das Gas dagegen unter Einw. einer Hg-Lampe bereits nach 15 Sek. einen braunen Nd. von As abzuscheiden, der in 10 Min. zu einem spiegelnden Belag wird.

Gruppe des C. *Methan* wird durch ultraviolettes Licht nicht verändert. — *Siliciumwasserstoff*, H_4Si, wird in Quarzröhren durch die Hg-Lampe augenblicklich unter B. von Nebeln und Abscheidung einer gelblichen, schillernden Haut von Si zersetzt.

Zinkäthyl scheidet unter der Einw. einer Hg-Lampe innerhalb 5 Min. metallisches Zn ab, welches nach kurzer Zeit zu einem Spiegel wird. Gleichzeitig entwickelt sich Äthan, frei von Äthylen, während sich wahrscheinlich eine wasserstoffärmere Verbindung mit dem überschüssigen flüssigen Zinkäthyl vereinigt. — *Phosgen* zersetzt sich im äußersten Ultraviolett in geringem Maße; in Ggw. von Hg ist die Zers. eine vollständige, rasch in der Quarzröhre, langsamer in der Flintglasröhre, noch langsamer in einer solchen aus gewöhnlichem Glas. — *Schwefelfluorid*, SF_6, ist gegen ultraviolettes Licht völlig beständig. (C. r. d. l'Acad. des sciences **156.** 1243—45. [21/4.*].) DÜSTERBEHN.

Louis Hackspill, *Über die festen Phosphorwasserstoffe.* Die Alkaliphosphide, P_5M_3 (HACKSPILL u. BOSSUET, C. r. d. l'Acad. des sciences **154.** 209; C. **1912.** I. 778) liefern bei der Behandlung mit verd. HCl, besser noch mit stark verd. Essigsäure einen hellgelben, *festen Phosphorwasserstoff*, P_5H_2. Ebenso geht der nach der Methode von STOCK dargestellte feste Phosphorwasserstoff P_2H, bezw. $P_{12}H_6$ beim Erhitzen im Vakuum auf 80° unter Entw. von gasförmigem H_3P in den gleichen P_5H_2 über. Die Existenz des festen Phosphorwasserstoffs P_2H, bezw. $P_{12}H_6$, erscheint dem Vf. zweifelhaft; wahrscheinlich handelt es sich hier um den Körper P_5H_2, der eine geringe Menge des fl. Phosphorwasserstoffs, P_2H_4, zurückhält. (C. r. d. l'Acad. des sciences **156.** 1466—68. [13/5.*].) DÜSTERBEHN.

L. Hackspill, *Untersuchungen über die Alkalimetalle.* (Kurze Referate nach

C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. **1905**. II. 534; **1910**. II. 864; **1911**. I. 866. 1575; II. 71; **1912**. I. 1688.) Nachzutragen ist folgendes. *Caesium* reagiert bei gewöhnlicher Temp., rascher etwas oberhalb seines F. mit *Benzol* unter B. einer amorphen, schwarzen *Verb.* von der Zus. C_6H_5Cs, die beim Erhitzen im Vakuum oder in Bzl. verharzt, sich an der Luft von selbst entzündet, durch W. und A. in der Kälte in Diphenyl und CsOH zers. wird. Bei langsamer Oxydation an der Luft unter einer dünnen Schicht Bzl. verwandelt sich die Verb. in ein gelbes, äußerst explosives Prod. Beim Erhitzen in CO_2 zers. sich die Verb. unter kleinen Detonationen. In Berührung mit Chlf. explodiert der Körper, gegen CCl_4, Ä. und Pentan scheint er indifferent zu sein. Da sich bei der B. dieser Verb. kein Gas entwickelt, so dürfte der freiwerdende H mit dem überschüssigen Bzl. im Sinne der Gleichung: $3C_6H_6 + 2Cs = 2C_6H_5Cs + C_6H_8$ reagieren. — *Rubidium* reagiert in analoger Weise, aber langsamer und erst bei ca. 70° mit Bzl. Das Toluol verhält sich gegenüber diesen beiden Metallen wie das Bzl. — Vf. versuchte auch, nach 4 verschiedenen Methoden die D.D. der 4 Alkalimetalle zu bestimmen, doch zeigten die Resultate untereinander wenig Übereinstimmung. Immerhin bilden die Werte eine weitere Stütze für die Monoatomizität der Alkalimetalle. (Ann. Chim. et Phys. [8] **27**. 613—96. April.) DÜSTERBEHN.

Alfred Holt und **James Eckersley Myers**, *Metaphosphorsäure und ihre Alkalisalze* (vergl. Journ. Chem. Soc. London **99**. 384; C. **1911**. I. 1274). Beim Erhitzen von *Metaphosphorsäure* in einer Platinschale mit einem Mékerbrenner tritt nach dem Erreichen einer konstanten Zus. mit 78,7% P_2O_5 nur noch Verflüchtigung ein; dieser Zus. nach scheint Pyrophosphorsäure vorzuliegen, doch zeigt die wss. Lsg. der glasigen M. keine Rk. dieser S. Nach kryoskopischen Messungen müßte diese Metaphosphorsäure in W. termolekular sein, während die durch Zers. von $Pb(PO_3)_2$ mit H_2S erhaltene monomolekular ist und sich beim Eindampfen polymerisiert. Aus der Änderung der Gefrierpunktsdepression wss. Lsgg. mit der Zeit geht hervor, daß Monometaphosphorsäure direkt hydratisiert wird; bei der Trisäure wächst die Depression in 60 Tagen auf den Wert der Monosäure. Krystallisiertes Natriummetaphosphat ist Monometaphosphat, glasiges ist wenigstens termolekulares, in verd. Lsg. stark dissoziierendes Metaphosphat. Dimetaphosphate konnten nicht erhalten werden. (Journ. Chem. Soc. London **103**. 532—36. April. Manchester. Univ.) FRANZ.

Franz Fischer, **Richard Lepsius** und **Ernst Baerwind**, *Über Silicium und seine Stellung in der thermoelektrischen Spannungsreihe.* I. Mitteilung. Es wurde eine große Anzahl technischer Si-Sorten auf ihre thermoelektrischen Eigenschaften untersucht, wobei sich ergab, daß es sowohl Si-Sorten mit hoher positiver wie solche mit hoher negativer Thermokraft gegen Cu gibt. Es wurde eine Apparatur ausgearbeitet, um Stücke unregelmäßiger Gestalt rasch auf ihre Thermokraft untersuchen zu können. Positive und negative Si-Sorten lassen sich auf verschiedene Weise ineinander überführen. Wahrscheinlich wird Si durch Aufnahme von SiO_2 negativ u. durch Entziehung von SiO_2 wieder positiv. Durch Kombination dicker Si-Sorten lassen sich Thermoelemente von etwa 1000 Mikrovolt Spannung pro Grad Temperaturdifferenz herstellen. (Ztschr. f. anorg. Ch. **81**. 243—56; Physikal. Ztschr. **14**. 439—46. 15/5. [19/3.] Charlottenburg. Elektrochem. Lab. d. Techn. Hochschule.) BYK.

M. Amadori, *Über das gegenseitige Verhalten der Sulfate, Chromate, Molybdate und Wolframate der Alkalien bei niedriger und hoher Temperatur. II.* (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **21**. I. 667; C. **1912**. II. 701.) Die Salze werden

nunmehr paarweise der thermischen Analyse unterworfen. Die FF. u. Umwandlungspunkte wurden erhalten zu: K_2SO_4 1070, 585°; K_2CrO_4 978, 666°; K_2MoO_4 926, 475°; K_2WO_4 894, 575°; was mehr oder weniger mit älteren Werten stimmt. Für das Paar K_2SO_4-K_2CrO_4 verläuft die Kurve der Krystallition wie der Umwandlung der Gemische fast geradlinig; ähnliches gilt für die Krystallisation von K_2CrO_4-K_2MoO_4. Die Umwandlungskurve kann hier nicht vollständig erhalten werden, scheint aber ein ausgeprägtes Minimum zu besitzen; das gleiche gilt für die Umwandlungskurve des Paars K_2SO_4-K_2MoO_4, während die Krystallisationskurve hier ebenfalls ein schwaches Minimum hat, das 6° unter dem F. des Molybdats liegt. (Atti R. Accad dei Lincei, Roma [5] **22.** I. 453—59. 6/4. Padua. Univ.-Inst. f. allgemeine Chemie.) BYK.

Icilio Guareschi, *Untersuchungen über die Bromide.* IV. Mitteilung. (III. Mitteilung vgl. C. **1913.** I. 192.) Nachstehende Unterss. wurden mit reinsten Verbb., die teils selbst hergestellt, teils aus ersten Fabriken bezogen waren, ausgeführt. Die durch Erhitzen erhaltenen Zersetzungsprodd. wurde mit SCHIFFschem Reagens (fuchsinschweflige Säure) oder mit durch SO_2 entfärbtem HOFMANNs Violett auf Br geprüft. I. *Metallbromide der allgemeinen Formel MeBr:* 1. *Lithiumbromid*, LiBr. Wasserfreies LiBr spaltet beim Erhitzen auf seinen F. reichlich Br ab, viel leichter als KBr. Erhitzt man wasserhaltiges Salz mit Jod, so wird wenig Br abgespalten. Die Best. des Krystallwassers ergab Werte, die zwischen 1 u. $1^1/_2 H_2O$ lagen, 21,9%, resp. 20,08% ($LiBr \cdot 1^1/_2 H_2O$ = 23,6% H_2O, $LiBr \cdot 1 H_2O$ = 17,2% H_2O). Wasserfreies LiBr zieht beim Stehen an der Luft begierig das Krystallwasser wieder an. — 2. *Ammoniumbromid*, NH_4Br. Verflüchtigt sich beim Erhitzen unter Dissoziation in $NH_3 + HBr$ und sublimiert unzersetzt. Brom wird nicht abgespalten. — 3. *Natriumbromid*, $NaBr \cdot 2 H_2O$. Das wasserfreie Salz schmilzt bei ca. 760°. Bei ca. 15—20° krystallisiert es mit $2 H_2O$, oberhalb 30° wasserfrei. Das Krystallwasser wird bei 30° abgespalten aber auch schon bei gewöhnlicher Temp. über H_2SO_4 oder $CaCl_2$. Erhitzt man $NaBr \cdot 2 H_2O$ so schmilzt es zunächst im Krystallwasser, wird dann wieder fest und verliert bei seinem F. höchstens spurenweise Br. Beim Erhitzen mit überschüssigem Jod wird sehr rapid Br abgespalten: $NaBr + J = NaJ + Br$. — 4. *Kaliumbromid*, KBr. Spaltet bei seinem F. (ca. 745°) reichlich Br ab. — 5. *Rubidiumbromid*, RbBr. Krystallisiert wasserfrei und spaltet bei seinem F. Br ab, jedoch nicht beim Erhitzen mit Jod in wss. Lsg., sehr reichlich jedoch beim trocknen Erhitzen. — 6. *Cäsiumbromid*, CsBr. Wasserfreie, farblose Krystalle, die oberhalb ihres F. ohne Br-Abspaltung sublimieren. Die wss. Lsg. reagiert neutral, die Lsg. des geschmolzenen Salzes alkal., eventuell infolge Einw. auf das Glas des Schmelzrohres. CsBr gib mit Jod in wss. Lsg. nur wenig Br, dagegen in trockener Mischung schon in der Kälte. — 7. *Thalliumbromid*, TlBr. Wasserfreies TlBr färbt sich beim Erhitzen zunächst gelb und schmilzt bei höherer Temp. ohne Abspalten von Br zu einer orangefarbigen Fl. Bei schnellem Erhitzen mit Jod wird plötzlich Br abgespalten. — 8. *Silberbromid*, AgBr, F. (nach CARNELLEY) 427° ±4,5°. Es ist sehr beständig, spaltet beim Erhitzen über seinen F. kein Brom ab, dagegen reichlich beim Erhitzen mit Jod oder konz. CrO_3-Lsg., dann beim Erhitzen mit W. + Jod. — Die Bromide der allgemeinen Formel MeBr lassen sich also auf Grund ihres Verhaltens beim Erhitzen auf Tempp. über ihren F. in 2 Gruppen einteilen, je nachdem Br abgespalten wird oder nicht. Es spalten Br ab: LiBr, NaBr (Spuren), KBr und RbBr, es spalten kein Brom ab: NH_4Br, CsBr, TlBr und AgBr.

II. *Nachweis und Erkennung von Spuren AgBr in AgCl und AgJ.* Mit den beiden obengenannten Reagenzien läßt sich AgBr sehr leicht in AgCl oder AgJ

nachweisen, wenn man es mit konz. CrO_3-Lsg. mischt. Die Br-Abspaltung findet schon in der Kälte statt, gemäß den Gleichungen:

$$2AgBr + H_2CrO_4 = Ag_2CrO_4 + 2HBr.$$
$$6HBr + 2H_2CrO_4 = Cr_2O_3 + 3Br_2 + 5H_2O.$$

Erwärmt man AgBr mit trockener CrO_3 (1 + 1 Mol.), so wird sofort das ganze Br und O abgespalten, und es hinterbleibt ein gelber, metallisch glänzender Rückstand, eine Mischung aus grünem Cr_2O_3 + metallischem Ag. Die Rk. läßt sich wie folgt formulieren: $2AgBr + 2Cr_2O_3 = Ag_2 + Br_2 + Cr_2O_3 + O_3$, wobei eventuell zunächst eine Umlagerung im Sinne nachstehender Gleichung stattfindet: $2AgBr + CrO_3 = Ag_2 + O + CrO_2Br_2$. Auf diese Weise ließ sich noch 1 Teil Br in 5000—6000 Teilen AgJ nachweisen. Ein altes Muster geschmolzenes AgCl erwies sich so Br-haltig.

III. *Bromide der allgemeinen Formel Me_2Br_2.* 1. *Mercurobromid*, Hg_2Br_2. Bildet nach dem Sublimieren farblose, kleine Krystalle. Sublimiert ohne Zers. u. spaltet beim Erhitzen mit 25- oder 50%ig. CrO_3-Lsg. kein Br ab. Erhitzt man es trocken mit überschüssigem Jod, so wird Br abgespalten: $Hg_2Br_2 + 2J_2 \longrightarrow 2HgJ_2 + Br_2$. Setzt man das Jod ganz allmählich dem erhitzten Ag_2Br_2 zu, so wird es zunächst absorbiert unter B. einer leicht schmelzbaren M. Die entstehende Schmelzflüssigkeit erhärtet beim Abkühlen zu der graugelben Krystallmasse, die entsteht, wenn $HgBr_2$ mit HgJ_2 zusammengeschmolzen wird. Der Vorgang entspricht der Gleichung: $Hg_2Br_2 + J_2 \longrightarrow HgJ_2 + HgBr_2$. Die Verb. schmilzt bei 220—222°. Durch Umkrystallisieren aus sd. 90%ig. A. läßt sie sich in gelbes $HgBr_2$ und rotes HgJ_2 trennen. Dasselbe ist der Fall, wenn man Jod allmählich zu einer sd. Lsg. von Hg_2Br_2 in A. gibt. Die Rk. tritt auch in der Kälte in einigen Tagen ein. — 2. *Cuprobromid*, Cu_2Br_2. Die Angaben der Literatur, daß dieses Salz beim Erhitzen kein Brom abspalte, sind nicht zutreffend, da schon bei der Temp. des F. (ca. 504°) Bromabspaltung nachgewiesen werden konnte. Beim Erwärmen mit 25%ig. CrO_3-Lsg. wird ebenso leicht Br abgespalten wie bei den Bromiden der Formel MeBr. (Extr. aus Atti R. Accad. delle Scienze di Torino **48**. 735—49. 27/5. [13/4.] 15 Seiten. Sep. vom Vf.) GRIMME.

P. Zeeman, *Die rote Lithiumlinie.* Nach ihrem Zeemaneffekt sollte man die scheinbare einfache Li-Linie für doppelt halten. Vf. zeigt, daß sie in der Tat doppelt ist, und daß der Abstand der Komponenten $^1/_4$ Angströmeinheiten beträgt. (Physikal. Ztschr. **14**. 405—6. 1/5. [27/3.].) BYK.

Oswald Holtz, *Messungen im Bogen- und Funkenspektrum des Calciums nach den internationalen Normalen.* Besondere Aufmerksamkeit wurde den Linienverschiebungen zugewandt, die Vf. durch Temperaturänderung im Gitterraum und unzureichende Justierung des Spalts erklärt. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie **12**. 101—22. Mai. Bonn. Physikal. Inst. d. Univ.) BYK.

W. Oechsner de Coninck, *Bestimmung des Atomgewichts des Calciums.* Durch Überführung einer abgewogenen Menge Ca-Carbonats in Ca-Sulfat und Wägung des letzteren wurde das Atomgewicht des Ca ermittelt. Als Durchschnittswert von 5 Beststs. wurde 40,12 gefunden. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences **1913**. 222—23. [1/3.*] Montpellier.) HENLE.

Camille Matignon, *Darstellung des Bariums.* (Vgl. nachstehendes Referat.) Das Verf. besteht in der Reduktion von BaO durch Si, die bei 1200° unter Verflüchtigung des metallischen Ba vor sich geht:

$$^3/_2BaO + {}^1/_2Si = {}^1/_2SiO_2BaO + Ba \ldots -18{,}5 \text{ Cal.}$$

Man erhitzt Pastillen aus obigem Gemisch in einer unten geschlossenen eisernen Röhre, die sich in einer Porzellanröhre befindet, im Vakuum auf ca. 1200°, wobei das Metall in die kälteren Teile der Röhre abdestilliert. An Stelle von krystallisiertem Si kann man auch amorphes Si oder Si-reiches Ferrosilicium — am billigsten dürfte ein 90% Si enthaltendes Ferrosilicium sein — verwenden, wodurch das Verf. zu einer technischen Darstellungsweise wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences **156**. 1378—80. [5/5.*].) DÜSTERBEHN.

Camille Matignon, *Reduktion der Magnesia durch Aluminium.* Die Reduktion von MgO zu metallischem Mg mittels Al gelingt, wenn man ein inniges, zu Pastillen komprimiertes Gemisch der beiden Substanzen im Verhältnis von MgO : $^1/_3$ Al_2 in Stahlröhren auf ca. 1200° erhitzt. Das freiwerdende Mg scheidet sich in prächtigen Krystallen im kälteren, oberen Teil der Röhren ab. Die Umwandlung ist eine nahezu vollständige; diese Rk. kann daher als *technische Darstellungsweise des metallischen Mg* dienen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **156**. 1157—59. [14/4.*].) DÜSTERBEHN.

Fr. Fichter, *Über das Aluminiumnitrid und die Nutzbarmachung des atmosphärischen Stickstoffs.* Von den verschiedenen Methoden zur Nutzbarmachung des atmosphärischen Stickstoffs wird die Vereinigung von Aluminium und Stickstoff zu *Aluminiumnitrid* näher untersucht. Die Affinität des Al zum N ist sehr bedeutend. Erhitzt man Al-Pulver in einer Ni-Röhre in einem Heraeusofen auf 700°, während man N hindurchleitet, so steigt die Temp. plötzlich auf 820°, wobei sehr energisch N absorbiert wird. Während der Rk. steigt die Temp. im Innern der Masse auf mehr als 1300°. Die Rk. ist also zweifellos exotherm. Das Rk.-Prod. ist eine harte, weiße, zusammengebackene Masse, die häufig nicht angegriffene Al-Partikelchen enthält und nach dem Zerreiben und nochmaligen Erhitzen im N-Strome als recht reines Prod. erhalten werden kann, dem die *Formel AlN* zukommt. Die große Affinität des Al zum N zeigt sich auch darin, daß sich beim Überleiten von Luft über erhitztes Al neben Al_2O_3 auch etwas Nitrid bildet. Die Ggw. von etwas Ruß, 1,5 g auf 32 g Al-Pulver, erleichtert die Nitridbildung.

Das *Aluminiumnitrid* zersetzt sich leicht mit W. unter Ammoniakbildung:

$$AlN + 3H_2O = Al(OH)_3 + NH_3.$$

Daher riecht das Nitrid an feuchter Luft stets nach NH_3. Die Rk. ist indessen selbst in kochendem W. nicht vollständig, wohl aber in Alkalien. Die Einw. von geschmolzenen Alkalien ist sehr heftig. Auch durch verd. SS. wird AlN leicht zersetzt, und zwar durch Flußsäure am leichtesten. Indessen ist 20—30%ig. Schwefelsäure vorzuziehen, die das Nitrid beim Kochen in 5—6 Stdn. vollständig zersetzt. Nach dem Behandeln der Lsg. mit Alkali kann man das Ammoniak abdestillieren und quantitativ bestimmen. Chlorwasserstoffsäure wirkt ebenfalls stark zersetzend ein, während die Einw. von Jodwasserstoff und Salpetersäure nur langsam erfolgt.

Läßt man scharf getrocknetes Chlorwasserstoffgas auf AlN einwirken, welches metallisches Eisen und Aluminium als Verunreinigungen enthält, so bilden sich hieraus die leicht sublimierbaren Chloride, so daß man das Nitrid auf diese Weise reinigen kann. Bei längerer Einw. und höherer Temp. wird aber auch das Nitrid unter B. von $AlCl_3$ und NH_3 angegriffen. Freies Chlor liefert $AlCl_3$ und freien Stickstoff, während Brom ohne Einw. zu sein scheint. Der Angriff von HCl und Cl wird durch Spuren von W. sehr erleichtert.

Durch Oxydationsmittel wie O_2, Luft, Bichromat und selbst durch CO_2 wird AlN bei höheren Tempp. unter B. von Al_2O_3 und N oder Stickoxyden zerlegt. Beim Erhitzen des Nitrids mit Soda-Pottasche u. Kohle wird der gebundene Stickstoff in Cyanidstickstoff verwandelt, ohne daß die Rk. allerdings quantitativ verläuft.

Um das Nitrid nach dem Verf. von O. SERPEK aus Al_2O_3 und C zu erhalten, darf man Tempp. von 1800—1850° nicht überschreiten, da sonst das Aluminiumoxyd schmilzt, und sich Aluminiumcarbid bildet, wodurch die Stickstoffeinw. erschwert wird. Aus diesem Grunde muß man zwar elektrische Heizung, darf aber keinen Lichtbogen verwenden.

Die D. des amorphen, porösen Aluminiumnitrids ist 2,88, die des krystallisierten von SERPEK 3,18.

Die Aussichten für die technische Darst. des Ammoniaks über das Aluminiumnitrid sind nicht ungünstig. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] **35**. 369—81. 15/6. [Februar.] Lab. f. anorg. Chemie am Chem. Inst. d. Univ.) MEYER.

Walter Fraenkel, *Über die Bildung von Aluminiumnitrid aus Tonerde, Kohle und Stickstoff.* Die Rk.: $Al_2O_3 + N_2 + 3C = 2AlN + 3CO$ ist von SERPEK technich durchgeführt worden, doch fehlen in der wissenschaftlichen Literatur noch nähere Angaben. Daher wurde die Einw. von Kohle und Stickstoff auf Tonerde unter verschiedenen Bedingungen untersucht. Die Verss. wurden in einem Kohlerohrkurzschlußofen ausgeführt, die Temp. wurde mit dem optischen Pyrometer bestimmt. Die Rk. beginnt unter Verwendung von Ruß bei 1400°, und ihre Geschwindigkeit steigt sehr rasch mit wachsender Temp.; der Druck des Stickstoffs (Atm. Druck oder vermindert) übt hierbei keinen wesentlichen Einfluß aus. Mischt man dem N_2 CO bei, so sinkt die Rk.-Geschwindigkeit beträchtlich und wird bei bestimmter Konz. und Temp. null. Die Rk. führt daher zu einem Gleichgewicht, welches bei 1500° und 1 Atm. Druck bei 25—40 Vol.-% CO und bei 1600° bei 50—65% CO liegt. Neben der Nitridbildung geht oberhalb 1500° auch eine Carbidbildung aus Tonerde und Kohlenoxyd einher. Die Geschwindigkeit der Rk. ist in hohem Maße von der Natur der verwendeten Kohle abhängig. (Ztschr. f. Elektrochem. **19**. 362—73. 15/4. [12/3.] Karlsruhe i. B. Inst. f. Physik. Chemie u. Elektrochem. Techn. Hochschule.) SACKUR.

W. Dederichs, *Die pyrophoren Metalle.* Ein kurzer Überblick über die Verwendung der Ceritmetalle u. ihrer Legierungen. (Pharm. Post **46**. 397—99. 10/5.) GRIMME.

Ferruccio Zambonini, *Über feste Lösungen der Verbindungen des Calciums, Strontiums, Bariums und Bleies mit denen der „seltenen Erden".* Vf. hat den Isomorphismus der in der Überschrift genannten Verbb. mittels thermischer Analyse und gleichzeitiger krystallographischer und mkr. Beobachtung studiert. In dieser vorläufigen Mitteilung werden die Resultate der thermischen Analyse des Systems $PbWO_4$ und $Ce_2(WO_4)_3$ mitgeteilt. Das *Cerwolframat* war gewonnen durch doppelte Umsetzung in wss. Lsg. von $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ mit $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$. Letzteres enthielt geringe Mengen der anderen Elemente der Cer-Gruppe, was aber für den vorliegenden Zweck nichts schadete; F. ca. 1089°. Analog war das *Bleiwolframat* hergestellt; F. ca. 1125°. Scharf ließ sich nur der Anfang der Krystallisation, dagegen das Ende derselben nur bei einigen Gemischen feststellen. Tabellen und Kurven s. Original. Ein thermischer Effekt zwischen den Komponenten wurde nicht beobachtet. Auch Umwandlungen in polymorphe Modifikationen, wie sie sich in der Natur beim Bleiwolframat finden, treten nicht auf. Demnach ergibt sich als Resultat der Beobachtungen, daß *Cer* und *Blei* sich wenigstens in einfachen Verbb. in allen Verhältnissen isomorph vertreten können. Die Unters. wird fortgesetzt. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **22**. I. 519—24. 20/4. Palermo. Mineralog. Inst. d. K. Univ.) CZENSNY.

C. James und **H. C. Holden**, *Yttriumnatriumsulfat.* Es wurde das System Yttriumsulfat-Natriumsulfat-Wasser untersucht. Bei 25° existiert nur ein *Yttrium-*

natriumsulfat, $Y_2(SO_4)_3Na_2SO_4 \cdot 2H_2O$. Die Lsg. zeigt eine starke Tendenz, viele Monate hindurch in einem metastabilen Zustand zu bleiben. Die Wirksamkeit des Natriumsulfats bei der Anwendung zur Trennung von Cer- und Yttererden hängt von der Konzentration ab; ist die Lsg. zu konzentriert, so werden die Yttererden zum großen Teil ausgefällt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **35**. 559—63. Mai. [3/3.] Chem. Lab. New Hampshire Coll. Durham.) BLOCH.

Wilhelm Traube und **W. Passarge**, *Über luftbeständige Chromoxydulverbindungen.* Gewisse Chromoxydulsalze treten mit freiem Hydrazin, bezw. mit Salzen des Hydrazins zu Verbb. zusammen, welche ohne Zweifel noch zweiwertiges Chrom enthalten, welche aber im Vergleich mit der großen Veränderlichkeit und Empfindlichkeit der bisher bekannt gewordenen Chromoxydulverbb. dem Luftsauerstoff gegenüber auffallend beständig sind. Einige von diesen Verbb. oxydieren sich selbst dann nicht, wenn sie in W. suspendiert, längere Zeit mit Luft in Berührung bleiben. Diese Beständigkeit ist einerseits offenbar in ihrer Schwerlöslichkeit in W. begründet, hängt andererseits aber wohl auch mit den reduzierenden Eigenschaften der Hydrazinkomponente zusammen. Löst man die Verbb. in SS. oder NH_3 auf, so zeigen diese Lsgg. nunmehr das typische Verhalten der Chromoxydullsgg., indem sie begierig Sauerstoff aus der Luft aufnehmen. Die Chromohydrazinverbb. gehören zur Klasse der zuerst von CURTIUS und SCHRADER (Journ. f. prakt. Ch. [2] **50**. 311; C. **94**. II. 836) erhaltenen Salze des Typus $R''Cl_2, 2N_2H_4$ und $R''SO_4, (N_2H_4)_2H_2SO_4$; gerade die Verbb. des zweiwertigen Chroms fehlten bis jetzt.

Chromodihydrazinchlorid, $CrCl_2, 2N_2H_4$; die Darst. erfolgte von frisch hergestelltem reinen Chromoacetat aus, welches sich unter luftfreiem, mit Lg. überschichtetem W. befand. Das Acetat wurde durch Zusatz der gerade hinreichenden Menge verd. HCl in Lsg. gebracht und darauf eine wss. Lsg. von Hydrazinhydrat zugefügt; fliederfarbiger, feinpulveriger Nd.; unl. in W., A., Ä. etc., ll. in Säuren; liefert mit NH_3 eine tiefblaue Lsg., in welcher graue Flocken suspendiert sind; an der Luft wird diese Lsg. rasch violett, und es scheidet sich Chromhydroxyd aus. NaOH verwandelt das Chlorid in einen schwarzen, flockigen Nd., welcher unter Entw. von Wasserstoff braun wird. — *Chromodihydrazinbromid*, $CrBr_2, 2N_2H_4$; aus Chromobromid — dargestellt durch Lösen von Chromoacetat in HBr — mit Hydrazin unter Abkühlung. — *Chromodihydrazinjodid*, $CrJ_2, 2N_2H_4$; aus Chromojodid und Hydrazinhydratlsg. unter starker Abkühlung; ist graublau. — *Doppelsalz aus Chromosulfat und Hydrazinsulfat*, $CrSO_4(N_2H_4)_2, H_2SO_4$; aus neutraler Chromosulfatlsg. (dargestellt durch Lösen von Chromoacetat in der gerade hinreichenden Menge verd. H_2SO_4) mit einer warmen Lsg. von Hydrazinsulfat; himmelblaues Krystallpulver; zeigt trocken die Farbe grob gepulverten Kupfervitriols; etwas l. in W. mit der für manche Chromoverbb. charakteristischen blauen Farbe; gibt mit unter Lg. befindlichem wss. NH_3 eine Lsg. von der Farbe der Kupferammoniaklsg. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**. 1505—8. 17/5. [12/4.] Chem. Inst. Univ. Berlin.) BLOCH.

P. Askenasy und **A. Révai**, *Beiträge zur Kenntnis der elektrolytischen Regenerierung von Chromsäure aus Lösungen von Chromsulfat.* Nach dem DRP. 199248 soll man Chromsulfatlsgg. ohne Diaphragma zu Chromsäure elektrolytisch oxydieren können, wenn man schwefelsaure oder essigsaure Alkalien zusetzt. Da die in der Patentschrift gegebene Begründung wohl kaum zutreffend sein dürfte, haben die Vff. systematische umfangreiche Verss. über diese Frage angestellt, bei denen alle möglichen, technisch in Betracht kommenden Faktoren variiert wurden. Tatsächlich ergab es sich, daß die elektrolytische Regenerierung der Chromsäure auch ohne Diaphragma sehr wohl ausführbar ist. Bei Beginn der Oxydation sind kleine, kathodische Stromdichten, gegen Ende der Rk. hohe Stromdichten zu benutzen.

Der Zusatz von Alkalisulfaten ist belanglos, dagegen wirkt der Zusatz von Chromsulfat und auch von Magnesiumsulfat unter gewissen Umständen günstig. Verdünnte Lsgg. geben im allgemeinen bessere Ausbeuten als konzentrierte, die Konzentration darf nicht höher als 100 g Chromsäure im Liter gesteigert werden. In einem Anhang werden einige Verss. zur kathodischen Abscheidung von Chrommetall mitgeteilt. (Ztschr. f. Elektrochem. **19**. 344—62. 15/4. [März.] Inst. f. Physik. u. Elektrochem. Techn. Hochschule Karlsruhe i. B.) SACKUR.

de Forcrand, *Thermochemische Untersuchung des Uranylnitrats und seiner Hydrate.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **156**. 1044; C. **1913**. I. 2020.) Vf. hat die Bestst. von CHAUVENET, die an den von MARKÉTOS (C. r. d. l'Acad. des sciences **155**. 210; C. **1912**. II. 1189) dargestellten Hydraten ausgeführt wurden, mit eigenem Material wiederholt. Gefunden wurden als Lösungswärme bei 11 und 13° unter Anbringung der nötigen Korrekturen folgende Werte: Hexahydrat —5,45 Cal., Trihydrat +1,35 Cal., Dihydrat +5,05 Cal., Monohydrat +11,87 Cal., wasserfreies Salz +19,00 Cal. Hieraus ergibt sich durch Differenz:

		$+H_2O$ fl.	$+H_2O$ Gas
Wasserfreies Salz + H_2O fest = Monohydrat fest	+5,70	+7,13	+16,79 Cal.
Monohydrat + H_2O fest = Dihydrat fest . . .	+5,39	+6,82	+16,48 Cal.
Dihydrat + H_2O fest = Trihydrat fest	+2,27	+3,70	+13,36 Cal.
$^1/_3$ Trihydrat + H_2O fest = $^1/_3$ Hexahydrat fest .	+0,84	+2,27	+11,93 Cal.

Der Kp. dieser Hydrate berechnet sich aus der letzten Kolonne unter Zuhilfenahme der Regel $Q/T = 30$ für das Monohydrat zu +292°, für das Dihydrat zu +281°, für das Trihydrat zu +176°, für das Hexahydrat zu +128°. Eine Übereinstimmung mit den Werten von MARKÉTOS findet sich nur beim Hexahydrat. — Die Wassermoleküle im Mono- und Dihydrat sind fester gebunden, als diejenigen der beiden anderen Hydrate, doch liegt nach Ansicht des Vfs. kein Grund vor, den Wassermolekülen des Di- und Monohydrats eine besondere Rolle zuzuschreiben. (C. r. d. l'Acad. des sciences **156**. 1207—10. [21/4.*].) DÜSTERBEHN.

Otto Hahn und **Martin Rothenbach**, *Beitrag zur Kenntnis der langlebigen Aktiniumprodukte.* Es wurde reines *Aktinium X* hergestellt. Seine Halbwertszeit beträgt 11,6 Tage gegen 10,2 Tage wie früher angenommen. Die Halbwertszeit des reinen *Radioaktiniums* beträgt 19,5 Tage in Übereinstimmung mit dem an der weniger reinen Substanz gefundenen Wert. Es wurde in radioaktivem Sinne reines *Aktinium* hergestellt. Falls ihm eine α-Strahlung zukommt, kann diese nur 0,2 bis 0,3% der Maximalaktivität betragen, während die elektroskopisch gemessene β-Aktivität sich in noch engeren Grenzen halten muß. (Physikal. Ztschr. **14**. 409 bis 410. 1/5. [19/3.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) BYK.

St. Landau und **H. Piwnikiewicz**, *Die Röntgenlumineszenz des Quecksilberdampfes.* Hg-Dampf fluoresciert unter dem Einfluß von Röntgenstrahlen. Diese Fluoreszenz wächst mit der DD. Die Temp. als solche übt keinen Einfluß auf die Lichtintensität. Die Lumineszenz wird durch fremde Gase geschwächt. Das ausgesandte Spektrum ist kontinuierlich. (Physikal. Ztschr. **14**. 381—86. 1/5. [14/3.] Warschau. Physikal. Lab. d. Techn. Schule von WAWELBERG u. ROTWAND.) BYK.

R. W. Wood, *Über die selektive Absorption des Quecksilberdampfes bei der Absorptionslinie 2536.* (Philos. Magazine [6] **25**. 433—39. April. — C. **1913**. I. 1660.) BUGGE.

G. Bruni und **G. Scarpa**, *Studien zur Elektrolyse krystallinischer Verbindungen. I. Silberjodid.* Bei den krystallinischen Körpern kann neben der elektrolytischen

möglicher Weise eine metallische Leitfähigkeit, d. h. Elektronen neben Ionen vorhanden sein. Die Entscheidung wird von dem Grade der Genauigkeit abhängen, mit dem das FARADAYsche Gesetz gilt. Vff. untersuchen in dieser Hinsicht zunächst AgJ, das in zwei Modikationen, einer hexagonalen und einer regulären, die sich aus der ersteren bei 145° bildet, vorkommt. Sie arbeiten nur mit der regulären, besser leitenden. Die als Elektroden dienenden Ag-Bleche werden in einem Porzellantiegel in das AgJ eingeschmolzen. Qualitativ erkennt man die Elektrolyse daran, daß nach einigen Stunden ein Anodenblech von 0,2 mm Dicke verschwunden ist und sich dafür an der Kathode Ag-Dendriten gebildet haben, die sich nach der Anode ziehen und bei stärkeren Blechen schließlich Kurzschluß bewirken. Zur Prüfung des FARADAYschen Gesetzes wurde die durchgegangene Elektrizitätsmenge entweder mit einem Cu-Voltameter oder dadurch bestimmt, daß der Strom während einer bekannten Zeit konstant auf 0,1 Ampère gehalten wurde; der Gewichtsverlust der Anode u. der Gewinn der Kathode wurde durch Wägung festgestellt, nachdem das AgJ durch Natriumhyposulfit entfernt war. Die mit Hilfe der Anode erhaltenen Zahlen waren zuverlässiger, da die Dendriten sich leicht von der Kathode ablösen. Das FARADAYsche Gesetz wurde so weit bestätigt, daß das Verhältnis der aus dem aufgelösten Hg berechneten Strommenge zu der anderweitig bestimmten nur um —0,02, bezw. +0,04 schwankte. Da dies innerhalb der Fehlergrenzen liegt, so ist beim AgJ neben der elektrolytischen eine metallische Leitfähigkeit nicht zu bemerken. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **22**. I. 438—43. 6/4. Padua. Univ.-Inst. f. allgemeine Chemie.) BYK.

A. **Siggel**, *Thermodynamische Untersuchungen am Kupfersulfat.* SCHOTTKY hatte die Rk.: $CuSO_4 \cdot 5H_2O = CuSO_4 + 5H_2O$ experimentell u. theoretisch nach dem NERNSTschen Wärmetheorem behandelt (Ztschr. f. physik. Ch. **64**. 415; C. **1908**. II. 1964) und hierbei eine kleine Differenz zwischen Beobachtung u. Theorie gefunden. Da SCHOTTKY den Dampfdruck des $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ nur bei einer einzigen Temp. bestimmt hatte, so lag es nahe, seine Messungen zu erweitern u. zu wiederholen. Zunächst wurde die Wärmetönung neu bestimmt, und zwar durch Best. der Lösungswärme des wasserhaltigen und des entwässerten Salzes. Der Vers. ergab eine Bestätigung des SCHOTTKYsches Wertes. Dann wurden die Dissoziationsdrucke zwischen 10 und 150° mit möglichster Sorgfalt neu bestimmt; sie ergaben, daß der frühere Wert etwas zu hoch ist. Nunmehr ergibt die Berechnung der Affinität, unter Benutzung der von SCHWERS gleichzeitig neu bestimmten spez. Wärmen des Krystallwassers volle Bestätigung des NERNSTschen Theorems. (Ztschr. f. Elektrochem. **19**. 340—44. 15/4. [17/3.] Physik.-Chem. Inst. der Univ. Berlin.) SACKUR.

Ed. Chauvenet und **G. Urbain**, *Über die Dichte der Doppelsalze. Fall der Kupferammoniumchloride.* Die Beststt. wurden nach der Pyknometermethode ausgeführt.

	D.	Temp.	Mol.-Vol.
NH_4Cl	1,527	11,2°	35,0
$CuCl_2$	3,427	11,5°	39,2
$CuCl_2 \cdot 2H_2O$	2,519	11,2°	71,6
$CuCl_2 \cdot 2H_2O \cdot 2NH_4Cl$ grün	1,945	11,4°	142,5
$CuCl_2 \cdot 2H_2O \cdot 2NH_4Cl$ blau	2,011	11,6°	138,0
$CuCl_2 \cdot 2NH_4Cl$ aus dem grünen Salz	1,900	11,5°	126,5
$CuCl_2 \cdot 2NH_4Cl$ aus dem blauen Salz	1,905	11,6°	126,7

Die Differenz zwischen dem berechneten (119,2) und dem gefundenen (126,6) Mol.-Vol. des Körpers $CuCl_2 \cdot 2NH_4Cl$ läßt darauf schließen, daß es sich hier um

eine Verb. und nicht um ein Doppelsalz handelt. Die Bildungswärme dieser Verb. ist bekanntlich nahezu gleich Null. Fallen also die berechneten Mol.-Volumina mit den gefundenen zusammen, so müßte umgekehrt ein Doppelsalz vorliegen. Dieses ist der Fall bei dem Körper $CuCl_2 \cdot 2H_2O \cdot 2NH_4Cl$, doch ist zu bedenken, daß zwischen einem wahren Doppelsalz und einer wirklich komplexen Verb. viele Übergangsformen existieren werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **156**. 1320—22. [28/4.*].) DÜSTERBEHN.

A. Gutbier, H. Gebhardt und Berta Ottenstein, *Über das Verhalten von Wasserstoff gegen Palladium.* Die Verss. wurden mit schwammförmigem Pd ausgeführt, das dem Palladiumschwarz fast vollkommen gleichwertig ist; es absorbiert 852, Pd-Schwarz 873 Vol. H_2. Zur Bereitung des Pd-Schwammes diente Ammoniumtetrachloropalladoat, $(NH_4)_2[PdCl_4]_2$, das im CO_2-Strom bei möglichst niederer Temp. zers. wurde; aufgeblähte, poröse, hellgraue M. Für die Verss. benutzte man die Apparatur, wie sie sich bei den Atomgewichtsbestst. der Platinmetalle bewährt hatte, und die eine abwechselnde Behandlung einer Substanz mit verschiedenen Gasen unter vollständigem Luftabschluß gestattet. An Stelle der Reduktionsröhre war ein zur Aufnahme des Pd dienendes Glasgefäß u. an dieses ein geeichter, dem SCHIFFschen Azotometer nachgebildeter App. zum Auffangen u. Messen des Gases angeschliffen. Es wurde eine bestimmte Menge des Pd-Schwammes in das bei höherer Temp. getrocknete und in der Luftleere erkaltete Glasgefäß übergeführt. Hierauf verdrängte man die Luft aus der Apparatur durch CO_2 u. leitete 1 Stde. lang bei bestimmter Temp. H_2 über das Pd; dann wurde bei gleicher Temp. der H_2 wieder durch CO_2 ersetzt und durch Temperatursteigerung der H_2 aus dem Pd ausgetrieben. Vor der Messung wurde das Gas mit KOH gewaschen.

Der okkludierte H_2 entweicht schon größtenteils bei geringer Temperaturerhöhung. Wenn die Absorption bei Tempp. unter 0° bewerkstelligt worden war, so trat bereits bei 0° schwache H_2-Entw. ein, die bei 16—20° und besonders bei 40—50° ziemlich lebhaft wurde; innerhalb kurzer Zeit entwich fast das gesamte austreibbare Gas. Um die letzten Reste H_2 auszutreiben, bedurfte es stets des Erhitzens mit einem Brenner. Die Ergebnisse der Hauptverss. werden im Original in einer Tabelle zusammengestellt und durch eine Kurve veranschaulicht. Verss. wurden ausgeführt bei −50, −21,0, +20, 40, 60, 80 u. 105°. — Im Gegensatz zu den Befunden von DE HEMPTINNE und BAERWALD, aber in Übereinstimmung mit den Resultaten von PAAL, AMBERGER geht aus den Verss. hervor, daß unter den gewählten Bedingungen sich mit Erniedrigung der Temp. eine sehr erhebliche Zunahme an okkludiertem H_2 einstellt. Die Beobachtung DE HEMPTINNES, daß nach vorheriger Abkühlung bei +20° eine erhebliche Zunahme der H_2-Absorption eintritt, konnte nicht bestätigt werden; im Gegenteil wurde bei +20° das Minimum der Okklusion beobachtet. — Die dargestellten Präparate von Wasserstoffpalladium erwiesen sich als pyrophorisch; sie liefern beim Ausschütten aus der Röhre an der Luft eine glänzende Feuererscheinung. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**. 1453—57. 17/5. [14/4.] Stuttgart. Lab. f. Elektrochem. u. techn. Chem. d. Techn. Hochschule.) JOST.

Organische Chemie.

W. Herz und W. Rathmann, *Physikalische Konstanten einiger als Lösungsmittel wichtiger chlorierter Kohlenwasserstoffe. II.* (Vgl. Chem.-Ztg. **36**. 1417; C. **1913**. I. 229.) Es wurden die *spezifischen Wärmen* und *Schmelzpunkte* von *symm. Tetrachloräthan*, *Pentachloräthan*, *Trichloräthylen* und *Tetrachloräthylen* bestimmt. *Dichloräthylen* vom Kp. 53—58° ist ein Gemenge der beiden geometrisch

isomeren Formen, die durch fraktionierte Dest. getrennt wurden. Von der cis- und trans-Form wurden die Kpp., D.D., Ausdehnungskoeffizienten bestimmt und die Werte für die Regel von RAMSAY-YOUNG, die Verdampfungswärme, die TROUTONsche Regel und die NERNSTsche Revision der TROUTONsche Regel berechnet. (Chem.-Ztg. **37**. 621—22. 22/5. Pharmazeut. Inst. Univ. Breslau.) JUNG.

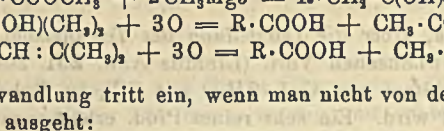
Marcel Lantenois, *Über die Darstellung des Tetrajodkohlenstoffs.* Bei einer Nachprüfung des SPINDLERschen Verf. (LIEBIGs Ann. **231**. 264) beobachtete Vf., daß durch 5-tägiges Erhitzen von $CaJ_2 \cdot 2H_2O$ mit CCl_4 im Rohr auf 75° eine Ausbeute von 53,6% erzielt wird. Ein sehr reines Prod. erhält man in einer Ausbeute von 33%, wenn man überschüssiges CCl_4 im Rohr im Vakuum mit einem etwa 1,5 Mol. Krystallwasser enthaltenden LiJ 5 Tage auf 90—92° erhitzt. — Die Methode von ROBINEAU und ROLLIN (Moniteur scient. [4] **8**. 341) liefert ebenfalls ein sehr reines Prod., wenn man eine stark alkal. Lsg. von KJ, welcher man etwas Aceton und sodann konz. Hypochlorit zugesetzt hat, auf 80—90° erhitzt. Man erzielt hierbei ein nur 10% Jodoform enthaltendes CJ_4, welchem man das Jodoform durch sd. PAe. entzieht, worauf das CJ_4 aus Bzl. umkrystallisiert wird. Das CJ_4 bildet rubinrote Oktaeder von schwachem, sehr eigenartigem, nicht unangenehmem Geruch, D.° 4,50. Die besten Lösungsmittel sind Bzl., CS_2 und Aceton; Bzl. löst in der Siedehitze 15,99, bei 16° 9,32% CJ_4. (C. r. d. l'Acad. des sciences **156**. 1385—87. 15/5.*].) DÜSTERBEHN.

A. Gutmann, *Über die Einwirkung von Alkaliarsenit auf Äthyldisulfid.* Vorläufige Mitteilung. Nach WEINLAND u. RUMPF entstehen bei der Einw. von Alkalidisulfidlsg. auf tertiäres Natriumarsenit Mono-, bezw. Disulfoxyarsenat, Na_3AsO_3S, bezw. $Na_3AsO_2S_2$, u. Alkalisulfid. Vom Äthyldisulfid wäre zu erwarten gewesen, daß es wegen seiner Indifferenz gegen KOH auf Arsenit überhaupt nicht einwirken würde oder im Falle der Einw. in analoger Weise wie Alkalidisulfid unter Abgabe von einem Atom Schwefel unter B. von Natriummonosulfoxyarsenat und Äthylsulfid. Das ist jedoch nicht der Fall. Die Rk. vollzieht sich bereits in der Kälte, es entsteht in glatter Weise Natriumarsenat und Äthylmercaptan. Diese oxydierende Wrkg. des Äthyldisulfids erklärt sich durch seinen Peroxydcharakter; es wirkt auf W. derart, daß es diesem die Wasserstoffatome entzieht und damit Äthylmercaptan bildet, während der freigewordene Sauerstoff sich an Arsenit anlagert unter B. von Arsenat. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**. 1474—75. 17/5. [19/4.] Staatl. hygien. Inst. Hamburg. Chem. Abteilung.) BLOCH.

Bruno Emmert und **Wilhelm Eller**, *Über metallorganische Esterverbindungen. II. Über Jodzinkesterverbindungen.* (1. Mitteilung: EMMERT, ELLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **44**. 2328; C. **1911**. II. 1318.) Der *Jodzinkessigester*, $J_2Zn_2(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$, entsteht, wenn man Jodessigester und Zn in Ggw. von etwas J auf 40° erwärmt oder Jodessigester mit Zn in absol. Ä. zur Rk. bringt. Krystalle aus C_2H_5J + Ä., zers. sich bei schnellem Erhitzen zwischen 133° und 140°; unl. in Lg., zwl. in Bzl., Chlf., CCl_4, ll. in h. A. Wird durch W. unter B. von Acetessigester zers. Gibt mit verd. H_2SO_4 Acetessigester und Jodessigester. Liefert bei der trocknen Dest. geringe Mengen einer jodfreien, metallorganischen Verb. (vielleicht Zinkdiessigester), die bei ca. 180° zu sieden beginnt, sich dabei schwarz färbt u. gleich darauf explodiert. — $C_{12}H_{21}O_6J_2Zn_2$ + $2C_2H_5 \cdot OH$. Nadeln; verliert über H_2SO_4 im Vakuum den A. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**. 1508—11. 17/5. [26/4.] Würzburg. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

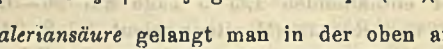
Ph. Barbier und **R. Locquin**, *Methodischer Abbau verschiedener ein- und zweibasischer, gesättiger Säuren.* Das Prinzip der Methode besteht darin, die COOH-

Gruppe zuerst durch Einw. von 2 Mol. CH_3MgJ auf den Methylester der S. in eine tertiäre Alkoholgruppe zu verwandeln u. diesen A. oder den aus ihm durch Wasserabspaltung erhältlichen ungesättigten KW-stoff alsdann der Oxydation zu unterwerfen:



$$R\cdot CH_2\cdot COOCH_3 + 2CH_3MgJ = R\cdot CH_2\cdot C(OH)(CH_3)_2 + \cdots$$
$$R\cdot CH_2\cdot C(OH)(CH_3)_2 + 3O = R\cdot COOH + CH_3\cdot CO\cdot CH_3 + H_2O,$$
$$R\cdot CH:C(CH_3)_2 + 3O = R\cdot COOH + CH_3\cdot CO\cdot CH_3.$$

Dieselbe Umwandlung tritt ein, wenn man nicht von den Säureestern, sondern von den Ketonen ausgeht:



$$R\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3 + CH_3MgJ = R\cdot CH_2\cdot C(OH)(CH_3)_2 + \cdots$$

Von der *Isovaleriansäure* gelangt man in der oben angegebenen Weise über das *2,4-Dimethylpentanol-4*, $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot C(OH)(CH_3)_2$, bezw. *Pseudoheptylen* zur *Isobuttersäure*, von der *Decansäure* oder dem Methylnonylketon über das *Dimethylnonylcarbinol*, $C_9H_{19}\cdot C(OH)(CH_3)_2$, zur *Pelargonsäure*. — *2,5-Dimethylhexansäure*, $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot COOH$, aus Isoamylbromid und der Na-Verb. des Methylmalonsäureäthylesters, Kp.$_{760}$ 228—230°, Kp.$_{18}$ 127—130°; Methylester, Kp. 172—173°; Chlorid, Kp.$_{16}$ 69°; Amid, Krystalle aus PAe. oder verd. A., F. 99 bis 100°; p-Toluid, Krystalle aus verd. A., F. 75°, ll. in den organischen Lösungsmitteln. — *2,3,6-Trimethylheptanol-2*, aus dem obigen Methylester und CH_3MgJ, nach Hyacinthen riechende Fl., Kp.$_{18}$ 92—95°, liefert bei der Oxydation durch $CrO_3 + H_2SO_4$ einerseits Essigsäure, Isovaleriansäure und Isocapronsäure, andererseits als Hauptprod. *Methylisoamylketon*. — Das aus CH_3MgJ und β-Methyladipinsäuremethylester entstehende *Glykol*, $(CH_3)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(OH)\cdot(CH_3)_2$, allmählich erstarrende Fl., Kp.$_{15}$ 137—141°, liefert bei der Oxydation durch CrO_3 *Methylbernsteinsäure*, F. 112° (Dimethylester, Kp.$_{15}$ 100—110°) neben neutralen, in der Hauptsache aus dem Diäthylen-KW-stoff bestehenden Prodd.

In den Fällen, wo die COOH-Gruppe mit einem CH_2-Rest verbunden ist, wird die $(CH_3)_2OH$-Gruppe als Aceton abgespalten und der v. CH_2-Rest zu COOH oxydiert. Man gelangt also von der ursprünglichen S. zu dem nächst niederen Homologen. Wenn dagegen die COOH-Gruppe an ein bereits substituiertes C-Atom gebunden ist, so ist das Hauptprod. der Oxydation ein Keton. Die zweibasischen SS. verhalten sich ganz wie die einbasischen, jedoch vollzieht sich der Abbau hier gleichzeitig an beiden endständigen COOH-Gruppen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **156**. 1443—46. [13/5.*].) DÜSTERBEHN.

H. Euler und S. Ryd, *Über die Zersetzung der Milchsäure und Weinsäure im ultravioletten Licht*. *Milchsäure* wird, wie früher schon von EULER u. LINDBERG (Biochem. Ztschr. **39**. 410; C. **1912**. I. 1989) gezeigt wurde, durch die kurzen, ultravioletten Strahlen einer Quecksilberquarzlampe in CO_2 und C_2H_5OH gespalten, wobei als Zwischenprodd. Ameisensäure und Acetaldehyd gebildet werden. Die Rk. verläuft analog der Gärungsspaltung dieser S. Es wird gezeigt, daß die Lichtspaltung bei 35° annähernd ebenso gut und schnell verläuft, eine Bestätigung der Erfahrung, daß die Temperaturkoeffizienten der Lichtrkk. außerordentlich klein sind. Zusatz von Ferro- oder Ferrisalzen beschleunigt die studierte Lichtrk. nicht; Ferrisalze werden dabei reduziert. Auch aus *Weinsäure* wird unter den gleichen Bedingungen CO_2 abgespalten, wobei gleichzeitig eine reduzierende Substanz gebildet wird. Ferrosalze wirken auch auf diese Rk. nicht beschleunigend, Ferrisalze, die dabei reduziert werden, fördern ein wenig, $MnSO_4$ gar nicht, Uranylnitrat sehr deutlich. (Biochem. Ztschr. **51**. 97—106. 16/5. [18/4.] Stockholm. Biochem. Lab. d. Hochschule.) RIESSER.

Walther Löb, *Die Methylierung des Glykokolls mittels Formaldehyd.* Die Einw. von siedender, ca. 35%ig. *Formaldehyd*lsg. auf eine neutrale, wss. Lsg. von *Glykokoll* führt zum *Methylenglykokoll*, $CH_2{=}N{\cdot}CH_2{\cdot}COOH$, das, infolge seiner leichten Zersetzlichkeit, nur in Form eines gelbroten, zähen Syrups erhalten wurde, der ll. in W., swl. in A. ist. In alkalischer Lsg. tritt keine Rk. zwischen Formaldehyd u. Glykokoll ein. Dagegen gelangt man beim Arbeiten in salzsaurer Lsg. leicht zu einem krystallinischen Prod., das als Dichlorhydrat des *Methylendiglykokolls*, $HOOC{\cdot}CH_2{\cdot}\underset{HCl}{NH}{\cdot}CH_2{-}\underset{HCl}{NH}{\cdot}CH_2{\cdot}COOH$, identifiziert wird. Ll. in w. A., swl. in Ä., F. 165°. Das freie Methylendiglykokoll, aus dem Chlorhydrat durch Schütteln mit Ag_2O erhalten, krystallisiert aus wss. Lsg. in kleinen Krystallplättchen. F. unscharf 199°. Die Rk. mit Naphthalinsulfochlorid führt zum *Methylendinaphthalinsulfodiglycin*, das aus verd. A. mikrokrystallinisch erhalten wurde. F. 169—170°.

Läßt man Formaldehyd in salzsaurer Lsg. bei Ggw. von Sn auf Glykokoll einwirken, so wird das zuerst entstehende Dimethylendiglykokoll weiter reduziert, und man erhält ein Gemenge von *Sarkosin* und *Dimethylaminoessigsäure*, aus dem das Sarkosin als Naphthalinsulfoverb., das Dimethylglycin als solches rein isoliert werden konnten. Der Verlauf der Rk. ist so zu verstehen, daß das zuerst gebildete Dimethylendiglykokoll reduziert u. gleichzeitig gespalten wird, wobei Sarkosin und Glykokoll entstehen. Während letzteres wiederum Dimethylendiglykokoll liefert, reagiert das Sarkosin mit Formaldehyd unter B. von Methylensarkosin, das seinerseits durch Reduktion u. Spaltung 1 Mol. Sarkosin und 1 Mol. Dimethylamidoessigsäure bildet. — Die Rk. ist von erheblicher biologischer Bedeutung, zumal sie, wie Vf. andeutet, auch bei neutraler Rk. verläuft. Sie zeigt einen Weg, auf dem möglicherweise in der lebenden Zelle die Methylierung mit Hilfe eines einfachen primären Assimilationsprod., wie es der Formaldehyd ist, verlaufen könnte. (Biochem. Ztschr. **51**. 116—27. 16/5. [27/4.] Berlin. Chem. Abt. des VIRCHOW-Krankenhauses.) RIESSER.

K. A. Hofmann und **Udo Ehrhardt**, *Innerkomplexe Metallsalze der Oxalsäurederivate und des Triformoxims.* In innerkomplexen Salzen sind die Metalle gleichzeitig durch Haupt- und Nebenvalenzen an eine Molekülkomponente gekettet; hierdurch wird ein so hoher Grad von Sättigung innerhalb des Moleküls erreicht, daß derartige Salze weder hydrolytisch, noch elektrolytisch dissoziieren und demgemäß die üblichen analytischen Rkk. auf das betreffende Metall versagen. Wegen ihrer oft sehr geringen Löslichkeit eignen sich diese Salze zu scharfen analytischen Trennungen. Die Eigenschaft chemischer Verbb., auf Beizen zu ziehen, hängt ab von der B. innerer Komplexsalze. — Vff. haben das Studium der innerkomplexen Salze von Cu, Ni, Fe u. Mn aufgenommen; als SS. wurden gewählt: Oxaminsäure, Oxamid, Semioxamazid, Oxalylhydrazid, Hydroxyloxamid, Oxalylhydroxamsäure u. Formoxim. — Es zeigte sich, daß die Beständigkeit der Salze abhängt von der Zahl der Amid-, bezw. Imidgruppen, und zwar in dem Sinne, daß in obiger Reihe Oxamsäure die geringste, Oxalylhydrazid die höchste Fähigkeit zeigt, mit Cu und Ni ein innerkomplexes Salz zu bilden. Parallel damit wächst die Beständigkeit gegen Essigsäure und ändert sich die Färbung der Cu-Salze von Blau durch Violett und Rosa nach Braun und für die Ni-Salze von Grün nach Orangegelb.

Diese mit der Zahl der Amid-, bezw. Imidgruppen zunehmend schärfere Ausprägung des innerkomplexen Charakters erklärt sich aus der mit den N-Atomen zunehmenden Zahl von Nebenvalenzen, die innerhalb des Mol. auf das Metallatom wirken, und bildet eine Bestätigung der von LEY entwickelten Anschauung, widerspricht aber der alten Auffassung über die Beständigkeit von Salzen insofern, als die stärkst saure Oxaminsäure die geringste Fähigkeit hat, gegen Alkali beständige

Cu- oder Ni-Salze zu bilden, die in obiger Reihe folgenden N-reicheren und damit weniger sauren Glieder dagegen zunehmend beständigere Verbb. liefern. — Wie die Hauptvalenzen, so zeigen auch die Nebenvalenzen individuell auswählenden Charakter; denn die Amid-, bezw. Imidgruppen der Oxalamide betätigen sich gegen Cu und Ni, nicht aber gegen Fe oder Mn. Um das Fe innerkomplex zu binden, bedarf es der :N·O-Gruppe des Hydroxylamins, wie sie im Hydroxyloxamid, in der Oxalhydroxamsäure und ganz besonders im Formoxim tätig ist. — Die alkal. Lsgg. der Verbb. von Formoxim mit Mn, Fe, Ni sind so stark gefärbt, daß selbst die geringsten Spuren dieser Metalle dadurch erkennbar werden. — Als Kriterium für das Vorhandensein innerkomplexer Salze dient die meist intensive Färbung und dann die Beständigkeit gegen Alkalilaugen und gegen Essigsäure.

Oxaminsäure, $H_2N \cdot CO \cdot CO_2H$, bildet in Ggw. von überschüssiger KOH mit Ni-, Fe- oder Mn-Salz keine Verb. Mit Cu-Acetat entsteht die Verb. $Cu(O_2C \cdot CO \cdot NH)_2K_2$; blauviolette, doppelbrechende Nädelchen; scheidet mit überschüssiger Lauge Kupferoxyd ab; auch W. wirkt zers. — *Oxamid*, $H_2N \cdot CO \cdot CO \cdot NH_2$, liefert mit Cu- und mit Ni-Acetat Verbb. — Cu-K-Salz, $Cu(HN \cdot OC \cdot CO \cdot NH)_2K_2 + 1{,}5H_2O$, rotviolette, doppelbrechende Nadeln; KOH löst zunächst und zers. dann. — Ni-K-Salz, $Ni(HN \cdot CO \cdot CO \cdot NH)_2K_2$, hellgelbe, doppelbrechende Platten; löst sich in verd. KOH zunächst goldgelb, zerfällt aber allmählich unter Ni-Hydroxydabscheidung. — *Semioxamazid*, $H_2N \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$, bildet mit Cu- u. Ni-Acetat, nicht aber mit Fe- oder Mn-Salz, in Ggw. von konz. KOH innerkomplexe Salze. — Cu-K-Salz, $Cu(HN \cdot CO \cdot CO \cdot N_2H_2)_2K_2 + 2H_2O$, aus stark alkal. Tartratlsg. von Cu-Acetat und Semioxamazid; violettrötliche Nadeln; l. in verd. KOH (rotviolett); erst in der Wärme wird Cu abgeschieden; in feuchter Atmosphäre wird grünes, basisch oxaminsaures Cu gebildet. — Ni-K-Salz, $Ni(HN \cdot CO \cdot CO \cdot N_2H_2)_2K_2$, goldgelbe, zentrisch gruppierte, stark doppelbrechende Stäbchen; l. in W. oder verd. Lauge (unzers.). — *Oxalylhydrazid*, $H_2N \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$, bildet in stark alkal. Lsg. mit Ni-Acetat eine violette Verb.; doch krystallisiert später nicht diese, sondern ein komplizierteres Prod. in gelben, sechsseitigen Prismen. — Cu-K-Verb., $Cu(N_2H_2 \cdot CO \cdot CO \cdot N_2H_2)_2K_2$, hellbraune, doppelbrechende Nadeln; verpufft bei 270°; l. in W. und verd. Lauge.

Was die Verteilung der das Schwermetallatom u. das Alkali salzartig bindenden Hauptvalenzen anbetrifft, so dürften hier stets Hydroxyl- u. nicht Amid- oder Imidgruppen salzbildend wirken. Wahrscheinlich geht unter dem Einfluß des Alkaliüberschusses die normale Gruppierung der Säureamide, $-C{<}^{NH_2}_{O}$, in die Imidoform $-C{<}^{NH}_{OH}$ über. — *Hydroxyloxamid*, $C_2O_2(NH \cdot OH)NH_2$, bezw. $HO_2C \cdot C(NOH)NH_2$. — Cu-Na-Salz, $Cu(ON \cdot CO \cdot CO \cdot NH)_2Na_4 + 4H_2O$, rötlichviolette Nadeln; wird erst in der Hitze zers. Aus essigsaurer Lsg. entsteht ein grünes Salz, dem wahrscheinlich die Formel $HOCuC_2O_3N_2H_2$ zukommt. — Ni-Na-Salz, $Ni(ON \cdot CO \cdot CO \cdot NH)_2Na_4 + 2H_2O$, hellorangefarbige, sechsseitige, schräg abgeschnittene Prismen von lebhafter Doppelbrechung; zerfällt gegen 280°. — *Oxaldihydroxamsäure*, $HON : C(OH) \cdot C(OH) : NOH$. — Cu-K-Salz, $Cu(C_4H_3O_8N_4)K_2$, braunrote Nädelchen; verpufft bei 180°. Die wss.-alkal. Lsg. bleibt tagelang tiefrot. — Ni-K-Salz, $Ni(C_4H_3O_8N_4)K_2 + H_2O$; bräunlichgelbe Nadeln. Auch Fe- und Co-Salze liefern gefärbte Lsgg. — Formoxim, $H_2C : NOH$. Versetzt man die Lsgg. von Triformoximchlorhydrat und Na-Methylat mit Mn-, Fe-, bezw. Ni-Acetat, so nehmen die erst schwach gefärbten Lsgg. aus der Luft O_2 auf u. färben sich dabei intensiv. Man kann auch in rein wss. Lsgg. von Triformoxim und Lauge diese Metalle noch in Verdünnungen von 1 : 1 Million erkennen. Die Mn-Lsg. wird braunrot, Ni braun, Fe violettrot. — Manganisalz, $Mn(ONCH_2)_3 + 2H_2O$, stark

glänzende, undurchsichtig schwarzbraune, rechteckige Platten; l. in W. mit tief dunkelrotbrauner Farbe; wird durch SS. sofort entfärbt; verpufft oberhalb 220°. — Ferri-Na-Salz, $Fe(ON \cdot CH_2)_5H_2ONa_2$, bläulich durchscheinende, sechsseitige Platten; glänzt blaugrün; die wss.-alkal. Lsg. ist tief violett; verpufft bei ca. 195°. — Im Ni-Na-Salz, $Ni(ON \cdot CH_2)_6Na_2$, liegt der extreme Fall eines Salzes mit dreiwertigem Ni vor; stahlblaugläuzende Aggregate; verpufft gegen 225°; l. in W. und Lauge mit intensiv brauner Farbe; durch Dimethylglyoxim nicht direkt fällbar. Man kann diese gegen Alkalilauge beständigen Salze mit den innerkomplexen Metalldioximen vergleichen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**. 1457—66. 17/5. [7/4.] Berlin. Anorg.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) JOST.

L. C. Maillard, *Bildung von Humussubstanzen durch Einwirkung von Polypeptiden auf Zucker.* (Vergl. C. r. d. l'Acad. des sciences **154**. 66; **155**. 1554; C. **1912**. I. 717; **1913**. I. 648.) Wie Glykokoll reagieren auch die Polypeptide, z. B. *Glycylglycin*, $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOH$, auf die reduzierenden Zucker, wie Xylose und Glucose, unter Abspaltung von CO_2 und B. schwarzbrauner Humussubstanzen, die denen aus Glykokoll u. Xylose, bezw. Glucose vollständig gleichen. Auch die *Peptone* verhalten sich den Zuckern gegenüber anscheinend wie die Polypeptide. (C. r. d. l'Acad. des sciences **156**. 1159—60. [14/4.*].) DÜSTERBEHN.

M. Hanriot und **A. Kling**, *Einwirkung der Reduktionsmittel auf die Chloralosen.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **152**. 1398. 1596; C. **1911**. II. 133. 197.) Die meisten Reduktionsmittel, wie Al-Amalgam in neutraler oder saurer Lsg., Zn in schwach saurer Lsg., Zink-Kupferpaar, liefern bei der Einw. auf die Chloralosen dieselben Dechlorchloralosen, wie NH_3 in alkoh. Lsg. Na-Amalgam entzieht dagegen, vor allem in alkal., verd.-alkoh. Lsg., den Chloralosen ein weiteres Chloratom unter B. von Bidechlorchloralosen. — *Bidechlor-α-chloralose*, $C_8H_{13}O_6Cl$, F. 168°, ll. in W., A., Ä. + A., nahezu opt.-inakt. — *Bidechlor-β-chloralose*, F. 166°, l. in W., A., Ä., opt.-inakt.; Dibenzoat, Nadeln, F. 149°. Bei der Oxydation durch verd. HNO_3, D. 1,15, auf dem Wasserbade liefert die Bidechlor-α-chloralose nur Zuckersäure und Oxalsäure, die Bidechlor-β-chloralose dagegen ein Prod., dessen Hydrazid, $C_7H_7O_5Cl \cdot N_2H_4$, weiße Nadeln (aus Essigester) vom F. 170° bildet. — Eine Lsg. von Na in fl. NH_3-Gas entzieht den Chloralosen sämtliches Chlor unter B. komplexer Zersetzungsprodd. (C. r. d. l'Acad. des sciences **156**. 1380—82. [5/5.*].) DÜSTERBEHN.

Wilhelm Biltz, *Zur Kenntnis des diastatischen Stärkeabbaues.* Zur Gewinnung der Abbauprodd. verkleisterte man 350 g gewaschener Kartoffelstärke mit 7500 ccm W. und setzte 25 ccm einer Enzymlsg. zu, die durch Extraktion von geschrotetem Malz mit k. W. gewonnen war. Die Temp. der Mischung betrug 56°. Fast sofort erfolgte die Verflüssigung des Kleisters; der Abbau wurde durch die Jodrk. verfolgt; zu bestimmten Zeiten entnahm man Proben von je 1 l. Zwecks Sistierung der Enzymwirkung wurde jede Probe sofort in 1 l sd. W. gegossen u. die Mischung mittels Wasserdampf auf 100° erhitzt. Die ersten Proben (bis 11 Minuten) zeigen reinblaue Jodrk.; die Farbe geht über Rot (22 Minuten) und Rotgelb (31 Min.) in Bräunlichgelb (35 Min.) über. Aus den so erhaltenen Proben mußten die Zucker abgetrennt werden; zu welchem Zweck man sie (eventuell im Vakuum eingeengt) mit so viel A. fällte, daß die Mischung in bezug hierauf 80—90%ig. wurde. Nach 3—5-maliger Umfällung erwiesen sich die Ndd. als zuckerfrei; man trocknete bei 100°.

Die osmotische Charakterisierung dieser Dextrine und die Beurteilung ihrer ungefähren mittleren Molekulargröße gestaltete sich sehr einfach auf Grund der Beobachtung einer Beziehung zwischen dem Mol.-Gew. und der Zähigkeit der Dex-

trine (gemeinsam mit **W. Truthe**). Man bestimmte die Zähigkeit im OSTWALDschen Viscosimeter bei 25° durch Vergleich der Durchströmungszeiten von W. und Dextrinlsgg. und korrigierte durch Multiplikation mit der D. der Lsgg. Die Versuchsergebnisse werden im Original durch Tabellen und Kurven veranschaulicht. Der diastatische Abbau der Kartoffelstärke unter ständiger Abspaltung von Zucker erfolgt danach unter B. von Nebenprodd., die ihrerseits ebenfalls dem schließlichen Abbau unter Zuckerbildung unterliegen. Als solche Zwischenstufen ergeben sich mit voller Schärfe die *Erythrodextrine* und *Achroodextrine*. Die Geschwindigkeit der Verzuckerung läßt nach, wenn der Hauptteil der noch nicht verzuckerten Stärke in Erythrodextrine übergegangen ist; ein zweites Mal läßt sie nach im Gebiete der Achroodextrine, d. h. die Verzuckerungsgeschwindigkeit der Achroodextrine ist kleiner als die der Erythrodextrine, und diese ist wieder kleiner als die der *Amylodextrine*. — Das Auftreten der Erythrodextrine als Abbauprodd. bestimmter Existenzzeit steht außer Zweifel. — Die mittleren Molekulargrößen für Achroodextrine fand man zu 3700, für Erythrodextrine zu 6200—7000, für Amylodextrine zu über 10000. Es gibt noch andere hochmolekulare, u. zwar gegen Jod indifferente, also zur Klasse der Achroodextrine zu zählende Dextrine (z. B. Mol. 8200, 11700, 10200). — Bei der Verzuckerung der Stärke handelt es sich, solange noch Amylo- und Erythrodextrine vorhanden sind, um einen komplexen, anfänglich schnellen, später verlangsamten Vorgang, der erst einem einfachen Gesetze folgt, sobald nur noch eine zu verzuckernde Stoffart, die Achroodextrine, vorliegt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**. 1532—36. 17/5. [14/4.] Clausthal i. H. Chem. Lab. d. Bergakad.) JOST.

Edouard Bauer, *Über das 1-Benzoyl-2-phenyl-Δ^2-cyclopenten.* Das 2-Benzoyl-2-phenyl-Δ^2-cyclopenten (I.) (C. r. d. l'Acad. des sciences **155**. 288; C. **1912**. II. 1274) läßt sich durch die berechnete Menge Na-Amid und CH_3J in Benzollsg. in bekannter Weise methylieren. *1-Methyl-1-benzoyl-2-phenyl-Δ^2-cyclopenten*, $C_{19}H_{18}O$ (II.), dickliches Öl, Kp.$_{23}$ 223—224°, fixiert Brom, reduziert $KMnO_4$ in der Kälte. Diese Verb. wird durch Na-Amid in sd. Benzollsg. einerseits in Benzamid und 1-Methyl-2-phenyl-Δ^2-cyclopenten, andererseits in Bzl. und 1-Metbyl-2-phenyl-Δ^2-cyclopenten-1-carbonsäureamid gespalten. — *1-Methyl-2-phenyl-Δ^2-cyclopenten*, $C_{12}H_{14}$ (III.), sehr bewegliche, flüchtige Fl. von durchdringendem Geruch, Kp.$_{20}$ 116

I. $\begin{array}{l} CH:C(C_6H_5)\cdot CH\cdot CO\cdot C_6H_5 \\ \quad\ |\qquad\qquad\qquad\quad | \\ CH_2\text{———}CH_2 \end{array}$ II. $\begin{array}{l} CH:C(C_6H_5)\cdot C(CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5 \\ \quad\ |\qquad\qquad\qquad\quad | \\ CH_2\text{———}CH_2 \end{array}$

III. $\begin{array}{l} CH:C(C_6H_5)\cdot CH\cdot CH_3 \\ \quad\ |\qquad\qquad\qquad\quad | \\ CH_2\text{———}CH_2 \end{array}$ IV. $\begin{array}{l} CH:C(C_6H_5)\cdot C(CH_3)\cdot CO\cdot NH_2 \\ \quad\ |\qquad\qquad\qquad\quad | \\ CH_2\text{———}CH_2 \end{array}$

bis 117°, fixiert Brom, entfärbt $KMnO_4$ in der Kälte. — *1-Methyl-2-phenyl-Δ^2-cyclopenten-1-carbonsäureamid*, $C_{13}H_{15}ON$ (IV.), Nadeln aus Bzl., F. 165°, unl. in Ä., wl. in k. Bzl., l. in h. NH_3, fixiert Brom, entfärbt $KMnO_4$ in der Kälte. (C. r. d. l'Acad. des sciences **156**. 1470—72. [13/5.*]) DÜSTERBEHN.

James Fletcher und **Daniel Tyrer**, *Die latenten Verdampfungswärmen des Chloroforms, Benzols und ihrer Gemische zwischen 0 und 80°.* Nach einem neuen Verf. wurden die *latenten Verdampfungswärmen bei konstanter Zusammensetzung* (Journ. Chem. Soc. London **101**. 1104; C. **1912**. II. 1182) von Gemischen von *Chlf. und Bzl.* für Tempp. unterhalb Kp. bestimmt. Aus den erhaltenen Resultaten folgt, daß die latente Verdampfungswärme bei konstanter Zus. (*L*) eines Gemisches zweier normalen Fll. eine lineare Funktion der Temp., und bei konstanter Temp. annähernd, bei vollkommen normalen Fll. wohl genau eine lineare Funktion der Zus. ist. — Das verwendete Chlf. hatte Kp.$_{756}$ 61,05°, spez. Vol.^{20} 0,67171, das

Bzl. $Kp._{751}$ 79,98°, spez. $Vol.^{20}$ 1,13823. Folgende Werte von *L* wurden den experimentell bestimmten Kurven entnommen:

Zus.	0°	20°	40°	60°	61,27°	80,3°
100% Bzl.	107,51	104,26	101,05	97,84		94,55
10 „ Chlf.		100,75	97,55	94,44		
20 „ „		97,32	94,00	90,80		
30 „ „		93,82	90,43	87,26		
40 „ „		90,00	86,63	83,45		
50 „ „		85,98	82,70	79,55		
60 „ „		81,78	78,67	75,70		
70 „ „		77,32	74,47	71,70		
80 „ „		72,68	70,18	67,70		
90 „ „		67,92	65,78	63,66		
100 „ „	64,85	63,06	61,29	59,51	59,40	

(Journ. Chem. Soc. London **103**. 517—28. April. Manchester. Univ. Chem. Labb.)

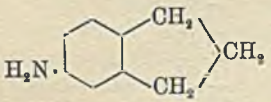
FRANZ.

J. v. Braun, R. Deutsch und O. Koscielski, *Synthesen in der fettaromatischen Reihe. X.: Derivate der Diarylparaffine.* (9. Mitteilung siehe: v. BRAUN, GRABOWSKI, KIRSCHBAUM, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**. 1266; C. **1913**. II. 1918.) Die von v. BRAUN und DEUTSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**. 2171; C. **1912**. I. 818) dargestellten Diarylparaffine geben bei der Chlorierung, Sulfurierung u. Nitrierung keine brauchbaren Prodd. Mit Oxalylchlorid entstehen die p,p-Dicarbonsäuren, $CO_2H \cdot C_6H_4 \cdot [CH_2]_x \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$; jedoch läßt sich weder aus dem Amid der früher beschriebenen Diphenyloctandicarbonsäure, noch aus dem der jetzt dargestellten Diphenylhexandicarbonsäure nach dem HOFMANNschen Verf. das entsprechende Amin gewinnen. Unter bestimmten Bedingungen liefern die Diarylparaffine Tetranitroverbb., die die NO_2-Gruppe in o- und p-Stellung zu der Polymethylenkette enthalten. Zu Verbb. von der Formel $X \cdot C_6H_4[CH_2]_x \cdot C_6H_5$ gelangt man, wenn man auf die Benzoylderivate der gechlorten Basen vom Typus $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot [CH_2]_x \cdot Cl$, in denen das Chlor weder die δ-, noch die ε-Stellung einnimmt, die FRIEDEL-CRAFTSsche Rk. anwendet. Bei den Verbb. mit δ- oder ε-ständigem Chlor, wie δ-Chlorbutylbenzol, ε-Chloramylbenzol und ε-Chloramylbenzanilid erfolgt bei der Einw. von $AlCl_3$ die HCl-Abspaltung fast nur intramolekular.

p-Benzaminodibenzyl, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Aus p-$\beta$-Chloräthylbenzanilid, Bzl. und $AlCl_3$. F. 170—171°; wl. in A. und Ä. — *p-Aminodibenzyl*, $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Beim Erhitzen der Benzoylverb. mit konz. HCl auf 140—150° im Rohr. Blättchen aus Ä. + PAe., F. 48°. Gibt bei der Diazotierung und nachfolgender Reduktion mit $SnCl_2$ das *Dibenzyl*. — $C_{14}H_{15}N \cdot HCl$. Blättchen aus HCl-haltigem W., färbt sich bei 205° braun, schm. bei 210°; zl. in A., zwl. in k. W. — *$PtCl_4$-Salz*. Schwärzt sich oberhalb 200°; schm. je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens bei 286—289°; fast unl. in W. — *Verb.* $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Krystalle aus verd. A., F. 155°; ll. in A. — *Verb.* $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$. F. 154°, fast unl. in A. — *p-Joddibenzyl*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4J$. Aus der diazotierten Base mittels KJ. Hellgelbe Krystalle, F. 44—45°. — *p-Oxydibenzyl*, $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Man gibt zu einer Lsg. der Base in w. H_2SO_4 $NaNO_2$-Lsg. und löst das Reaktionsprod. in Alkali. Gelbliche Blättchen (aus Ä. + PAe.), F. 90°. — *Na-Salz*. Gelbe Blättchen. — *O-Benzoylverb.* F. 99°; wl. in A. — *p-Dibenzylcarbonsäure*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. Beim Erhitzen des in der üblichen Weise dargestellten Nitrils mit HCl auf 120°. Blättchen aus verd. A. oder aus Ä.-PAe.; F. 165°; ll. in A. und Ä., wl. in W. und PAe. — Die Farbstoffe aus dem Amino- und Oxydibenzyl zeigen in ihrer Farbnuance keinen

merklichen Unterschied von den aus p-Toluidin und p-Kresol. — p-Nitrophenyläthylchlorid und p-Nitrophenylpropylchlorid geben mit Bzl. und $AlCl_3$ keine gut definierten Prodd.

Das *p-Aminodiphenylpropan*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$, erhält man neben einer *Base* $C_9H_{11}N$, wenn man p-γ-Chlorpropylbenzanilid mit $AlCl_3$ und Bzl. umsetzt, das Reaktionsprod. mit HCl bei 150° verseift und die erhaltenen Basen fraktioniert. — *Verb.* $C_9H_{11}N$ (wahrscheinlich das *Aminohydrinden* von nebensteh. Formel). Leichtbewegliche Fl., Kp.$_{17}$ 95—110°. — *Benzoylverb. der Verb.* $C_9H_{11}N, C_{16}H_{15}ON$. Blättchen aus A., F. 161°, wl. in A. — *p-Aminodiphenylpropan.* Zähes, gelbes Öl, Kp.$_{18}$ 210—225° unter geringer Zers. — $C_{15}H_{17}N, HCl$. F. 195°; zl. in A.; wl. in k. W. — *Quartäres Jodid*, $C_6H_5 \cdot [CH_2]_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_3J$. Beim Kochen der Base mit CH_3J und Soda. Nadeln aus A. + Ä., F. 179—180°. — *Verb.* $C_6H_5 \cdot [CH_2]_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$. Bei der Zers. des quartären Jodids im Vakuum. Gelbliche Fl., Kp.$_{17}$ 221—222°. — *Verb.* $C_6H_5 \cdot [CH_2]_3 \cdot C_6H_4 \cdot OH$. Zähe Fl., Kp.$_{18}$ 215 bis 220°. — *m-Nitrobenzoylderivat des o-Aminodiphenylpropans*, $C_6H_5 \cdot [CH_2]_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. F. 137°; wl. in A. — *Verb.* $C_6H_5 \cdot [CH_2]_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$. Aus dem o-Aminodiphenylpropan, CH_3J und Sodalsg. Zähe Fl., Kp.$_{17}$. 177—183°. — *p-ε-Chloramylbenzanilid*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H \cdot [CH_2]_5 \cdot Cl$. Man reduziert p-Nitrophenylamylchlorid mit $SnCl_2$ und benzoyliert die hierbei erhaltene Base. F. 210—212°.



p,p'-Diphenylhexandicarbonsäure, $CO_2H \cdot C_6H_4 \cdot [CH_2]_6 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. Aus Diphenylhexan und Oxalylchlorid nach dem von v. Braun u. Deutsch (l. c.) für die Diphenyloctandicarbonsäure angegebenen Verf. Krystalle aus A., F. 303—304°; wl. in h. A. — *Amid*, $C_{18}H_{20}(CO \cdot NH_2)_2$, F. 178°. — Die Verss., auf dem direkten Wege symm. Dinitro- u. Diaminoderivate der Diarylparaffine darzustellen, lieferten keine einheitlichen Prodd. — Die *Tetranitroderivate der Diarylparaffine* (vgl. Borsche, Wollemann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**. 3713; C. **1913**. I. 393) werden aus den KW-stoffen mittels einer auf —15° abgekühlten HNO_3 (D. 1,52) erhalten. — *Tetranitrodiphenylhexan*, $(O_2N)_2C_6H_3 \cdot [CH_2]_6 \cdot C_6H_3(NO_2)_2$. Farblose Nadeln aus A., F. 90°; ll. in Eg., gibt bei der Oxydation mit CrO_3 2,4-Dinitrobenzoesäure. — *2,7-Bisdinitrophenyloctan*, $(O_2N)_2 \cdot C_6H_3 \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_4 \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_3(NO_2)_2$. Farblose Krystalle aus absol. A., F. 145—146°. — *1,6-Bisdinitrophenyl-2,5-dimethylhexan*, $(O_2N)_2 C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(NO_2)_2$, F. 112°. — Bei der Reduktion des Tetranitrodiphenylhexans mittels Schwefelammoniums in alkoh. Lsg. entstehen ein *Aminotrinitrodiphenylhexan*, das *2,2'-Dinitro-4,4'-diaminodiphenylhexan* u. das *2,2'-Diamino-4,4'-dinitrodiphenylhexan.* — *Aminotrinitrodiphenylhexan*, $C_{18}H_{20}O_6N_4$. F. 126—127° in verd. A. leichter l. als die 2,2'-Dinitro-4,4'-diaminoverb. — *2,2'-Dinitro-4,4'-diaminodiphenylhexan*, $C_{18}H_{22}O_4N_4$. F. 124°. — *Chlorhydrat.* Farblose Blättchen aus Ä. — *2,2'-Diamino-4,4'-dinitrodiphenylhexan*, $C_{18}H_{22}O_4N_4$. Blättrige, rotgelbe Krystalle, F. 150—151°, wl. in k. A. — *Tetraaminodiphenylhexan*, $(H_2N)_2 C_6H_3 \cdot [CH_2]_6 \cdot C_6H_3(NH_2)_2$. Aus Tetranitrodiphenylhexan mittels Sn u. HCl. Nadeln aus wss. A., F. 138°; ll. in w. A. — $C_{18}H_{26}N_4 \cdot 4HCl$. F. 275°; ll. in W., fast unl. in A. — *Pikrat.* Gelbe Nadeln, F. 213—215°. — *Benzoylverb.*, $C_{46}H_{42}O_4N_4$. Schm. nicht bis 280°; unl. — *Tetrabenzalverb.*, $C_{46}H_{42}N_4$. F. 151°; ll. in Chlf., unl. in A. — *Tetraacetylverb.*, $C_{26}H_{34}O_4N_4$. Beim Kochen der Tetraaminoverb. mit überschüssigem Essigsäureanhydrid. Krystalle aus Eg., F. 270°. — *Diacetylverb.*, $C_{22}H_{30}O_2N_4$. (Acetylgruppe in p und p'.) Aus der Tetraaminoverb. mittels Eg. und einigen Tropfen W. Blättchen aus verd. A., F. 167°. — *2,7-Tetraminodiphenyloctan*, $(H_2N)_2C_6H_3 \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_4 \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_3(NH_2)_2$. Blättchen aus W., F. 131°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**. 1511—26. 17/5. [17/4.] Breslau. Chem. Inst. d. Univ.) Schmidt.

J. v. Braun und **O. Koscielski**, *Synthesen in der fettaromatischen Reihe. XI.: Doppelfarbstoffe aus Diarylparaffinen.* (Vgl. das vorhergehende Referat.) Die Doppelfarbstoffe in der Azo-, Triphenylmethan-, Indamin- und Azinreihe werden aus dem Tetraminodiphenylhexan und Tetraminodiphenyloctan dargestellt. Sie zeigen im Vergleich mit den entsprechenden Monofarbstoffen aus 2,4-Toluylendiamin bezüglich des Farbentons und der Farbintensität keinen merklichen Unterschied. — Die beiden Tetraminoverbb. färben sich auf Zusatz von $NaNO_2$ rötlichbraun u. scheiden beim Stehen oder Konzentrieren die „Vesuvine" als amorphes, dunkelbraunes Pulver aus. — *Verb.* $C_{30}H_{34}N_8 = C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_2(NH_2)_2 \cdot [CH_2]_6 \cdot C_6H_2(NH_2)_2 \cdot N_2 \cdot C_6H_5$. Aus Tetraminodiphenylhexan und Benzoldiazoniumchlorid. Gelbes Krystallpulver aus verd. A., F. 148—150°. Das salzsaure Salz ist rot gefärbt u. zeigt in seinen Ausfärbungen kaum einen Unterschied von denjenigen des entsprechenden Toluylendiaminderivates. — Klar färbende Triphenylmethanfarbstoffe werden aus m-Phenylen- oder Toluylendiamin nach dem DRP. 82634 erhalten, wenn man die Basen in essigsaurer Lsg. mit MICHLERschem Hydrol kondensiert, die zwei freien Aminogruppen acetyliert oder benzoyliert und dann oxydiert. — *Verb.* $[(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot C_6H_2(CH_3)(NH_2)_2$. Farblose Krystalle aus Lg., F. 156—158°. — *Acetylverb.* Schwach grünliche Krystalle aus verd. A., F. 200°; gibt mit PbO_2 einen Farbstoff, der Baumwolle grün färbt. — *Verb.* $C_{52}H_{66}N_8 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2 \cdot CH \cdot C_6H_2(NH_2)_2 \cdot [CH_2]_6 \cdot C_6H_2(NH_2)_2 \cdot CH[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$. Aus Tetraaminodiphenylhexan und MICHLERschem Hydrol in 50%ig. Essigsäure in Ggw. von etwas konz. HCl. Farbloser Nd. aus Chlf. + A., F. 222°, kaum l. in Ä. und Lg. — *Tetracetylverb.* $C_{60}H_{74}N_8O_4$. Beim Erwärmen der Leukobase mit Essigsäureanhydrid. F. 255 bis 256°; gibt mit PbO_2 einen auf Baumwolle grün ziehenden Farbstoff. — Tetraminodiphenylhexan kondensiert sich in HCl mit salzsaurem Nitrosodimethylanilin zum amorphen *Bistoluylenblau*, das die Faser in blauen, den gewöhnlichen Toluylenblauausfärbungen gleichenden Tönen anfärbt. Das Prod. aus Tetraminodiphenyloctan zeigt das gleiche Verhalten. Beim Kochen der beiden „Doppelblau" in wss. Lsg. erhält man die entsprechenden „Doppelrot", die die Faser fast in derselben Nuance anfärben wie das WITTsche Toluylenrot. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**. 1526—29. 17/5. [17/4.] Breslau. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

Stefan Goldschmidt, *Zur Existenz des Phenyldiimids.* Nach VAUBEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**. 1115; C. **1913**. I. 1816) entsteht bei der alkal. Reduktion von Diazoaminobenzol ein Gemisch von Anilin und Diazobenzolimid; Vf. hat festgestellt, daß reines Diazobenzolimid gebildet wird. Es entsteht aus Benzoldiazoniumchlorid, das sich beim Ansäuern von Diazoaminobenzol bildet, und aus Phenylhydrazin, das bei der alkal. Reduktion des Ausgangsmaterials entstanden ist. Die B. des Diazobenzolimids kommt nicht durch Reduktion des Diazoaminobenzols, sondern sekundär aus den Rk.-Prodd. zustande. — *Phenyldiimin* kann nicht die von VAUBEL angegebenen Eigenschaften haben; Vf. versuchte die Darst. dieses Körpers durch Oxydation von Phenylhydrazin (bezw. p-Bromphenylhydrazin bei sehr tiefer Temp., da bei Zimmertemp. sofort N_2-Entw. erfolgt. Als Oxydationsmittel mußte Chinon verwendet werden, da alle anderen Mittel schon bei 0° ihre Wrkg. verlieren. Es zeigte sich, daß bei —60° die Oxydation des Hydrazins ohne jede Gasentw. erfolgt. Das Chinon läßt sich fast vollständig aus der Lsg. als wl. Chinhydron entfernen, wenn man die doppelte Menge anwendet. Daß in der bei 60° filtrierten Lsg. wirklich Phenyldiimin vorhanden ist, ergibt sich aus der leichten Zersetzlichkeit der Lsg., die schon beim Anwärmen mit der Hand deutlich Gasentw. zeigt u. ihren rotgelben Ton ziemlich stark verblassen läßt. Durch Reduktion mit äth. $SnCl_2$-Lsg. kann man das Hydrazin in guter Ausbeute zurückerhalten. Eine Reindarstellung gelang nicht, da das Prod. keine Salze oder Doppelsalze zu

bilden scheint. Auch mit sehr reaktionsfähigen Körpern (Blausäure, Diphenylketen) tritt das in Lsg. vorhandene Diimin nicht in Rk., wenigstens nicht bei der wegen der Zersetzlichkeit notwendigen tiefen Temp. — Vf. beschreibt die Ausführung der Verss. — Das *Diazoaminobenzol* (F. 98—98,5°) ist schwefelgelb u. löst sich in allen Lösungsmitteln mit schwachgelber Farbe. Mit metallischem Na entsteht ein reingelbes Na-Salz. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**. 1529—32. 17/5. [23/4.] München. Chem. Lab. d. Kgl. Akad. d. Wiss.) JOST.

J. Troeger und O. Beck, *Über Arylsulfonacetone, Arylsulfonacetophenone und Cyanbenzylarylsulfone.* (Vgl. TROEGER, HILLE, Journ. f. prakt. Ch. [2] **71**. 201; TROEGER, LUX, Arch. der Pharm. **247**. 613. 618; C. **1905**. I. 1134; **1910**. I. 631.) Arylsulfonacetone, $R \cdot SO_2 \cdot CH_2COCH_3$, sind in Ätzalkalien l. Auch Arylsulfonacetophenone, $R \cdot SO_2 \cdot CH_2COC_6H_5$, sind in Ätzalkalien mehr oder weniger ll. u. aus diesen Lsgg. durch SS. wieder fällbar. Das Radikal COC_6H_5 wirkt aber auf die Ersetzbarkeit der H-Atome der CH_2-Gruppe durch Alkalimetalle weniger günstig als das Radikal CH_3CO. Auch können gewisse im Arylsulfonradikal enthaltene Substituenten die Löslichkeit in Ätzalkalien herabmindern. Cyanbenzylarylsulfone, $R \cdot SO_2 \cdot CH_2C_6H_4CN$, sind gänzlich unl. in Ätzalkalien. Ein also zwischen CH_2 und CN getretener Benzolrest hebt den elektronegativen Einfluß, welchen sonst die CN-Gruppe äußert, auf, und der elektronegative Charakter der Arylsulfongruppe ist allein nicht genügend, um die H-Atome der CH_2-Gruppe beweglich zu machen.

Arylsulfonacetone, bezw. -acetophenone lassen sich nicht herstellen durch Einw. von GRIGNARDs Reagens auf Arylsulfonacetonitrile, dagegen glatt durch Umsetzung von Chloraceton, bezw. Chloracetophenon mit sulfinsauren Salzen. Wegen des Versagens der GRIGNARDschen Reagenzien bei obiger Synthese wurden einige *Nitrile*, Acetonitril, CH_3CN, Monochloracetonitril, $ClCH_2CN$, u. Benzylcyanid, $C_6H_5CH_2CN$, auf ihr Verhalten gegen GRIGNARDsches Reagens geprüft. Die Einw. von C_6H_5MgBr auf Acetonitril führte zu Acetophenon, bei Monochloracetonitril gelang die Isolierung eines wohlcharakterisierten Reaktionsprod. nicht, bei Benzylcyanid entstand *Desoxybenzoin*, $C_6H_5CH_2COC_6H_5$, während bei Arylsulfonacetonitrilen die unveränderten Ausgangsmaterialien zurückerhalten wurden. Bei dem Acetophenon gelang die Rk. sowohl mit C_6H_5MgBr, als auch mit CH_3MgJ, und führte im ersteren Falle zu einem tertiären Alkohole, im zweiten zu einem ungesättigten KW-stoff. Bei Bromacetophenon konnte ein einheitliches Prod. nicht isoliert werden, bei Arylsulfonacetophenonen versagte das GRIGNARDsche Reagens vollständig. Es ergibt sich somit, daß sowohl im Acetonitril, als auch im Acetophenon eingetretenes Halogen die GRIGNARDsche Rk. erschwert, bezw. verhindert, u. daß nach Eintritt von RSO_2 die Rk. in beiden Fällen versagt.

Kondensationsprodd., wie sie leicht bei den Arylsulfonacetonitrilen entstehen, scheinen bei den Arylsulfonketonen nicht oder nur schwierig sich zu bilden. Wenigstens ergab sich aus Kondensationsverss. mit $NOOC_5H_{11}$ u. C_2H_5ONa einerseits und mit aromatischen Aldehyden in Ggw. von wenig NaOH andererseits, daß die Arylgruppe u. die RSO_2-Gruppe den H-Atomen der Methylengruppe nicht dieselbe Beweglichkeit verleihen wie die RSO_2- und CN-Gruppe in den Arylsulfonacetonitrilen. Hiermit steht im Einklang, daß die Arylsulfonacetone weniger ll. sind in wss. NaOH, als die Arylsulfonacetonitrile.

Experimenteller Teil. Vgl. auch den theoretischen Teil. — I. Arylsulfonacetone. Dargestellt durch Erwärmen von Monochloraceton mit sulfinsauren Salzen in alkoh. Lsg. auf dem Wasserbad. — *p-Toluolsulfonaceton*, $C_7H_7SO_2CH_2COCH_3$; Nadeln (aus Lg.); F. 52°. — *o-Anisolsulfonaceton*, $C_{10}H_{12}O_4S$, entsteht ebenso aus *o-anisolsulfinsaurem Natrium* (letzteres wurde dargestellt aus der Diazo-

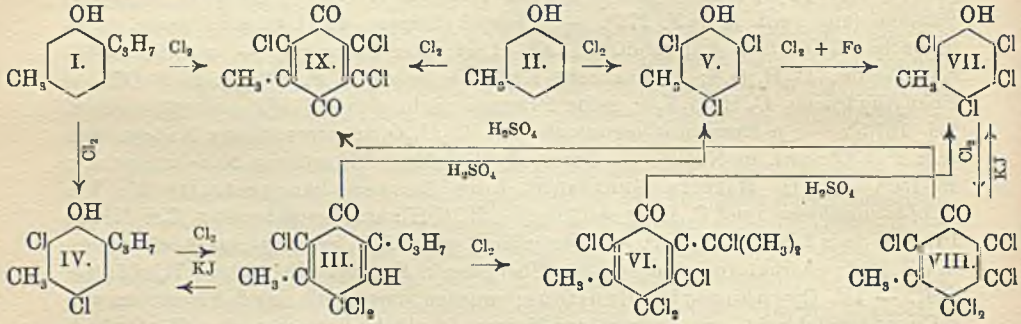
verb. des o-Anisidins mit SO_2 und Cu, die gebildete Sulfinsäure nach THOMAS mit $FeCl_3$ als Ferrisulfinat ausgefällt und letzteres mit NH_3 zers.). Das Keton bildet prismatische Nadeln (aus Lg.) vom F. 65°; ll. in NaOH. — Oxim, $C_{10}H_{13}O_4NS$; prismatische Krystalle (aus verd. A.); F. 160,5°. — *p-Phenetolsulfonaceton*, $C_{11}H_{14}O_4S$; aus p-phenetolsulfinsaurem Na, welch letzteres wie o-anisolsulfinsaures Na dargestellt wurde; Nadeln (aus Lg.); F. 67,5°. — Oxim, $C_{11}H_{15}O_4NS$; Blättchen (aus verd. A.); F. 127°.

II. Arylsulfonacetophenone; dargestellt aus ω-Chloracetophenon u. wenig überschüssigem sulfinsaurem Salz in A. — *Benzolsulfonacetophenon*, $C_{14}H_{12}O_3S$ = $C_6H_5SO_2 \cdot CH_2COC_6H_5$; Nadeln (aus A.); F. 96°. — Oxim, $C_{14}H_{13}O_3NS$; Nadeln (aus verd. A.); F. 134°. — Semicarbazon, $C_{15}H_{15}O_3N_3S$; Nadeln (aus A.); F. 194,5°. — Phenylhydrazon, $C_{20}H_{18}O_2N_2S$; schwach gelbliche Nadeln (aus A.); F. 170°. — *p-Chlorbenzolsulfonacetophenon*, $C_{14}H_{11}O_3ClS$; leichte Nadeln (aus A.); F. 134,5°; swl. in k. NaOH. — Oxim, $C_{14}H_{12}O_3NClS$; Nadeln (aus verd. A.); F. 131—132°. — *p-Toluolsulfonacetophenon*, $C_{15}H_{14}O_3S$; Nadeln (aus A.); F. 110°; ll. in k. NaOH. — Semicarbazon, $C_{16}H_{17}O_3N_3S$; Nadeln (aus A.); F. 208,5°. — *α-Naphthalinsulfonacetophenon*, $C_{18}H_{14}O_3S$; Nadeln (aus A.); F. 89°; zwl. in NaOH. — Oxim, $C_{18}H_{15}O_3NS$; Prismen (aus verd. A.); F. 173°. — Phenylhydrazon, $C_{24}H_{20}O_2N_2S$; gelbe, prismatische Säulen (aus A.); schm. bei 191—192° unter Bräunung. — *o-Anisolsulfonacetophenon*, $C_{15}H_{14}O_4S$; prismatische Krystalle (aus A.); F. 79°; ll. in NaOH. — Phenylhydrazon, $C_{21}H_{20}O_3N_2S$; gelbe Prismen; färbt sich bei 165° gelbrot u. schm. bei 167,5°. — *p-Phenetolsulfonacetophenon*, $C_{16}H_{16}O_4S$; prismatische Nadeln (aus A.); F. 130°; zwl. in NaOH. — Oxim, $C_{16}H_{17}O_4NS$; prismatische Nadeln (aus A.); F. 150°. — III. Mittels GRIGNARDschem Reagens dargestellte Verbb. *Diphenylmethylcarbinol*, $C_{14}H_{14}O = (C_6H_5)_2C(CH_3)(OH)$; aus Acetophenon u. C_6H_5MgBr; Prismen (aus Lg.); F. 82—83°. — *Phenyldimethylcarbinol*, erhalten aus Acetophenon u. CH_3MgJ; charakterisiert durch den Übergang in Methovinylbenzol, $(C_6H_5)(CH_3)C:CH_2$. — IV. Cyanbenzylarylsulfone; wurden dargestellt durch Erwärmen von p-Cyanbenzylchlorid mit sulfinsauren Salzen in alkoh. Lsg. auf dem Wasserbad. — *p-Cyanbenzylphenylsulfon*, $C_{14}H_{11}O_2NS$ = $C_6H_5SO_2CH_2C_6H_4CN$; Nadeln (aus A.); F. 204,5°. — *p-Cyanbenzyl-p-chlorphenylsulfon*, $C_{14}H_{10}O_2NClS$; prismatische Nadeln (aus A.); F. 148,5°; unl. in NaOH. — *p-Cyanbenzyl-p-tolylsulfon*, $C_{15}H_{13}O_2NS$; prismatische Nadeln (aus A.); F. 211°. — *p-Cyanbenzyl-α-naphthylsulfon*, $C_{18}H_{13}O_2NS$; prismatische Nadeln (aus A.); F. 162,5°. — *p-Cyanbenzyl-o-anisylsulfon*, $C_{15}H_{13}O_3NS$; Blättchen (aus A.); F. 121°. — *p-Cyanbenzyl-p-phenetylsulfon*, $C_{16}H_{15}O_3NS$; prismatische Nadeln (aus A.); F. 164°. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **87**. 289—311. 1/4. Pharmaz.-chem. Lab. Techn. Hochschule Braunschweig.) BLOCH.

Horace Leslie Crowther und **Hamilton Mc Combie**, *Die Einwirkung von Chlor auf Thymol und auf m-Kresol.* Da bei der Einw. von Chlor auf 6-Jodthymol (vgl. Journ. Chem. Soc. London **103**. 220; C. **1913**. I. 1762) schnell Jod frei wird, wurde *Thymol* (I.) selbst mit Cl behandelt, wobei auch Derivate des m-Kresols (II.) erhalten werden. Das Schema auf S. 38 zeigt die Beziehungen zwischen den untersuchten Verbb.

Experimentelles. *2,4,4-Trichlor-3-methyl-6-isopropyl-$\Delta^{2,5}$-cyclohexadienon*, $C_{10}H_{11}OCl_3$ (III.), von LALLEMAND (Ann. Chim. et Phys. [3] **49**. 148) als 2,5,6-Trichlorthymol beschrieben, aus Thymol und Chlor, bis das Gewicht um $^2/_3$ zugenommen hat, oder aus 2,6-Dichlorthymol (IV.) und Chlor, gelbe Nadeln aus Methylalkohol, F. 63°, ll. in Eg., Aceton, Ä., Chlf., PAe., h. A.; unl. in KOH; wird beim Erwärmen mit KOH zers.; liefert mit konz. H_2SO_4 bei 100° 2,4,6-Trichlor-m-kresol (V.), mit KJ in Eg. quantitativ *2,6-Dichlorthymol*, $C_{10}H_{12}OCl_2$ (IV.), gelbliches Öl, Kp.$_{12}$ 135°, l. in organischen Fll. und NaOH, wird durch Luft und Licht dunkel gefärbt. —

2,6-Dichlorthymolmethyläther, $C_{11}H_{14}OCl_2$, aus 2,6-Dichlorthymol und Methylsulfat, gelbes Öl, Kp.$_{12}$ 129°, l. in organischen Fll., unl. in KOH. — *2,4,4,5-Tetrachlor-3-methyl-6-β-chlorisopropyl-Δ^{2,5}-cyclohexadienon*, $C_{10}H_9OCl_5$ (VI.), entsteht in geringer Menge bei mehrstündigem Chlorieren von Thymol in CCl_4 bei gewöhnlicher Temp., weiße Nadeln aus PAe., F. 95°, unl. in NaOH, macht J aus KJ frei; H_2SO_4 erzeugt bei 150° Tetrachlor-m-kresol (VII.) neben viel Harz. — *2,4,6-Trichlor-m-kresol*, $C_7H_5OCl_3$ (V.), aus Thymol in CCl_4 bei 1-2-stdg. Chlorieren bei 0° in Ggw. von Fe oder aus 2,4,4-Trichlor-3-methyl-6-isopropyl-Δ^{2,5}-cyclohexadienon und H_2SO_4 bei 100° oder aus sd. m-Kresol und Cl; am besten aus m-Kresol in CCl_4 und Cl, Krystalle aus verd. Eg., F. 46°, sll. in organischen Fll. außer PAe., wl. in sd. W., ll. in NaOH, leicht mit Wasserdampf flüchtig; diese Verb., von LALLEMAND als *Trichlorphenol* beschrieben, steht im Beilstein und Richter als „isomeres *Trichlorthymol*". — *2,4,6-Trichlor-m-tolylmethyläther*, $C_8H_7OCl_3$, aus 2,4,6-Trichlor-m-kresol und Methylsulfat, Nadeln aus verd. Eg., F. 54—55°. — *Acetyl-2,4,6-trichlor-m-kresol*, $C_9H_7O_2Cl_3$, aus Trichlor-m-kresol und Acetanhydrid in Ggw. von wenig konz. H_2SO_4, Krystalle, F. 32°.



2,4,5,6-Tetrachlor-m-kresol, $C_7H_4OCl_4$ (VII.), aus Thymol in CCl_4 in Ggw. von Jod oder Fe oder besser aus 2,4,4,5,6-Pentachlor-3-methyl-Δ^{2,5}-cyclohexadienon (VIII.) in A. oder Eg. und KJ oder aus 2,4,4,5-Tetrachlor-3-methyl-6-β-chlorisopropyl-Δ^{2,5}-cyclohexadienon (VI.) und H_2SO_4 bei 150°, Nadeln aus PAe., F. 189—190°, l. in organischen Fll. und KOH; liefert in CCl_4 mit Cl wieder 2,4,4,5,6-Pentachlor-3-methyl-Δ^{2,5}-cyclohexadienon. — *Acetylderivat*, $C_9H_6O_2Cl_4$, aus 2,4,5,6-Tetrachlor-m-kresol und Acetanhydrid in Ggw. eines Tropfens H_2SO_4, Nadeln aus Eg., F. 117°, unl. in k. A., l. in Aceton, Ä. — *Benzoylderivat*, $C_{14}H_8O_2Cl_4$, aus 2,4,5,6-Tetrachlor-m-kresol in Pyridin, Krystalle aus Eg., F. 143—144°. — *2,4,4,5,6-Pentachlor-3-methyl-Δ^{2,5}-cyclohexadienon*, $C_7H_3OCl_5$ (VIII.), aus 5 g Thymol in wenig CCl_4 in Ggw. von Jod bei 2-tägigem Chlorieren bei 60° oder in Ggw. von Fe in 4—5 Stdn. bei gewöhnlicher Temp., gelblichgrünliche, rhombische Prismen aus PAe., F. 92°, ll. in Aceton, Bzl., Chlf., Ä., unl. in W., KOH; liefert mit KJ in A. oder Eg. quantitativ VII. — *2,4,5-Trichlortoluchinon*, $C_7H_3O_2Cl_3$ (IX.), aus Thymol bei langem Chlorieren in Ggw. von Fe oder Jod, besser aus 2,4,4,5,6-Pentachlor-3-methyl-Δ^{2,5}-cyclohexadienon und H_2SO_4 bei 100°, gelbe Krystalle aus A. + Bzl., F. 238° (Zers.). (Journ. Chem. Soc. London **103**. 536—48. April. Birmingham. Edgbaston. Univ. Chem. Department.) FRANZ.

A. Hantzsch, *Über die angebliche Isomerie des Benzolazoresorcins.* (Nach Verss. von E. KÖPPE.) Nach WILL u. PUKALL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **20**. 1119) wird Benzolazoresorcin aus h. A. durch W. in einer dunkelroten Form (F. 170°), bei langsamem Erkalten wss.-alkoh. Lsgg. in einer hellroten Form (F. 161°) erhalten.

Letztere Substanz hat sich nunmehr als ein Hydrat erwiesen, das freilich nur $^1/_3$ Mol. H_2O enthält und dieses nur schwer abgibt. Bei mehrstünd. Erhitzen auf 120° verliert das Produkt 2,7% = $^1/_3$ Mol. H_2O, und der F. steigt auf 169—170°. Auch das sonstige Verhalten und die gegenseitigen Übergänge der beiden Körper sind nur mit der Annahme zu vereinen, daß die Substanz vom F. 161° ein Hydrat ist. Beide liefern, aus wasserfreien Medien umkrystallisiert, die wasserfreie Form vom F. 170°; durch NH_3 entsteht stets dasselbe rötlichgelbe NH_4-Salz, das beim Erhitzen den wasserfreien Azokörper liefert, während aus der wss.-alkal. Lsg. beider beim Ansäuern das Hydrat ausfällt. Demnach ist die Angabe von der Isomerie des Benzolazoresorcins aus der Literatur zu streichen. — Zum Schluß bringt Vf. noch zwei kleine Berichtigungen zu seiner Arbeit mit K. MEISENBURG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 95; C. **1910**. I. 625). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**. 1556 bis 1557. 17/5. [10/4.].) JOST.

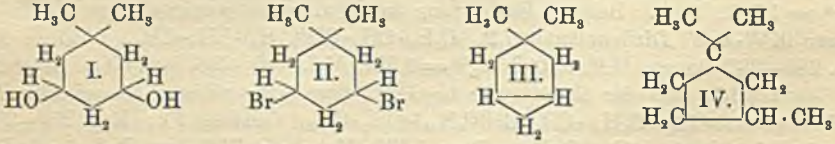
J. Bougault, *Über die Phenyl-α-oxycrotonsäure; ihre Darstellung; eine neue Isomerisierung.* Behandelt man das Phenyl-α-oxycrotonsäureamid (Journ. Pharm. et Chim. [7] **6**. 337; C. **1912**. II. 1969) so lange mit einer sd. Alkalicarbonat- oder -dicarbonatlsg., bis die NH_3-Entw. völlig beendigt ist, so findet man unter den Reaktionsprodd. keine Phenyl-α-oxycrotonsäure, sondern verschiedene andere SS., unter diesen die *Benzylbrenztraubensäure.* Unterbricht man dagegen die Einw. der Alkalicarbonat-, bezw. -dicarbonatlsg. nach 30—40 Min., so kann man aus dem Reaktionsprod. mit Hilfe des Jodlactons 30—40% Phenyl-α-oxycrotonsäure isolieren. Noch bessere Ausbeuten (bis zu 80%) erhält man, wenn man 10 g Amid mit einer Lsg. von 15 g Oxalsäure in 200 ccm W. 1 Stde. zum Sieden erhitzt. — Im Laufe dieser Verss. erhielt Vf. eine *Säure* $C_{10}H_{10}O_3$, F. 91°, zl. in W., ll. in A., Aceton, Ä., wl. in h. Chlf. und h. Bzl., unl. in PAe. In dieser S. liegt wahrscheinlich die *Enolform der Benzoylpropionsäure*, $C_6H_5 \cdot COH : CH \cdot CH_2 \cdot COOH$, vor; unter dem Einfluß von Ätzalkalien und starken SS. geht letztere leicht in die Benzoylpropionsäure, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$, über. (C. r. d. l'Acad. des sciences **156**. 1468—70. [13/5.*].) DÜSTERBEHN.

Paul Sabatier und **M. Murat**, *Darstellung mehrerer Dicyclohexylbutane.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **154**. 1390. 1771; **155**. 385; C. **1912**. II. 600. 1455.) 1. Dicyclohexylbutan-1,4. Unterwirft man *Diphenylbutan-1,4* (SABATIER und SENDERENS, Ann. Chim. et Phys. [8] **4**. 370; C. **1905**. I. 1004), F. 52°, der Hydrierung durch sehr aktives Ni bei 170°, so gelangt man zum *Dicyclohexylbutan-1,4*, $C_6H_{11} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_{11}$, weiße Krystalle, F. 9°, Kp. 304—306° (korr.), $D.^{21}_0$ 0,8772, n_D^{21} = 1,475, Mol.-Refr. 72,1, ber. 71,5. — 2. Dicyclohexylbutan-1,2. Das aus Benzylmagnesiumchlorid und Äthylphenylketon erhältliche Äthylphenylbenzylcarbinol geht bei der Dest. unter gewöhnlichem Druck in *Diphenylbuten*, $C_6H_5 \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_3$, farblose Fl., Kp. 296° (korr.), $D.^{18}_0$ 1,0124, n_D^{18} = 1,593, über. Bei der Hydrierung in Ggw. eines wenig aktiven Ni liefert dieser KW-stoff *Diphenylbutan-1,2*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_3$, farblose Fl., Kp. 285—287° (korr.), $D.^{18}_0$ 1,0092, n_D^{18} = 1,587, Mol.-Refr. 69,6, ber. 69,1. Letzterer KW-stoff bildet bei der Hydrierung in Ggw. eines sehr aktiven Ni bei 170° *Dicyclohexylbutan-1,2*, $C_6H_{11} \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_{11}) \cdot CH_2 \cdot CH_3$, farblose Fl., Kp. 276—278° (korr.), $D.^0_0$ 0,9104, $D.^{18}_0$ 0,9084, n_D^{18} = 1,500, Mol.-Refr. 71,9, ber. 71,5. — 3. Dicyclohexylbutan-1,1. Der aus C_6H_5MgBr u. Äthylbutyrat entstehende tertiäre Alkohol geht bei der Dest. unter 35 mm Druck in *Diphenylbuten*, $(C_6H_5)_2C : CH \cdot CH_2 \cdot CH_3$, farblose Fl., Kp. 295—297° (korr.), $D.^{16}_0$ 1,0039, n_D^{16} = 1,595, über. Derselbe KW-stoff entsteht auch durch Einw. von Propylmagnesiumchlorid auf Benzophenon und Dest. des resultierenden Alkohols, jedoch bildet sich hier gleich-

zeitig in größerer Menge *symm. Tetraphenyläthan*, $(C_6H_5)_2CH \cdot CH(C_6H_5)_2$. Das obige Diphenylbuten wird durch H in Ggw. eines wenig aktiven Ni bei 150° zu *Diphenylbutan-1,1*, $(C_6H_5)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$, farblose Fl., Kp. 286—288° (korr.), $D.^{16}_0$ 0,9748, $n_D^{16} = 1,554$, Mol.-Refr. 69,4, ber. 69,1, reduziert. Wird aber die Hydrierung bei 250—300° vorgenommen, so tritt Spaltung des Mol. unter fast ausschließlicher B. von *Diphenylmethan*, F. 27°, Kp. 262°, ein. Das von KLAGES und HEILMANN beschriebene Diphenylbutan-1,1 (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 1454; C. **1904**. I. 1351) dürfte Diphenylmethan gewesen sein. Wird das obige Diphenylbutan-1,1 der Hydrierung in Ggw. von sehr aktivem Ni bei 170° unterworfen, so geht es in *Dicyclohexylbutan-1,1*, $(C_6H_{11})_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$, farblose Fl., Kp. 280—282° (korr.), $D.^0_0$ 0,8922, $D.^{16}_0$ 0,8842, $n_D^{16} = 1,485$, Mol.-Refr. 71,5, ber. 71,5, über.

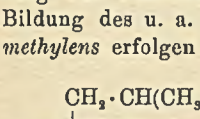
4. Dicyclohexylmethylpropan-1,1,2. Das aus Isopropylmagnesiumjodid und Benzophenon entstehende Diphenylisopropylcarbinol bildet bei der Dest. unter gewöhnlichem Druck *Diphenylmethylpropen*, $(C_6H_5)_2C : C(CH_3)_2$, Fl., Kp. 293°, $D.^{16}_0$ 1,0240, $n_D^{16} = 1,596$. Derselbe KW-stoff kann auch aus C_6H_5MgBr und Äthylisobutyrat und Dest. des Reaktionsprod. unter gewöhnlichem Druck erhalten werden. Unterwirft man den KW-stoff unterhalb 180° der Hydrierung in Ggw. eines wenig aktiven Ni, so geht er in *Diphenylmethylpropan-1,1,2*, $(C_6H_5)_2CH \cdot CH(CH_3)_2$, farblose Fl., Kp. 285—286° (korr.), $D.^{16}_0$ 0,9780, $n_D^{16} = 1,560$, Mol.-Refr. 69,3, ber. 69,1, über, während, wenn die Hydrierung bei 250—300° erfolgt, nahezu ausschließlich Diphenylmethan entsteht. Das Diphenylmethylpropan-1,1,2 liefert bei der Hydrierung in Ggw. von sehr aktivem Ni bei 170° *Dicyclohexylmethylpropan-1,1,2*, $(C_6H_{11})_2CH \cdot CH(CH_3)_2$, farblose Fl., Kp. 278—279° (korr.), $D.^0_0$ 0,9017, $D.^{15}_0$ 0,8906, $n_D^{15} = 1,492$, Mol.-Refr. 71,5, ber. 71,5. — 5. Dicyclohexylmethylpropan-1,3,2. Der aus CH_3MgJ und Dibenzylketon erhältliche tertiäre Alkohol geht bei der Dest. unter gewöhnlichem Druck in *Diphenylmethylpropen*, $C_6H_5 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, farblose Fl., Kp. 304° (korr.), $D.^{16}_0$ 1,0181, $n_D^{16} = 1,593$, über. Durch Hydrierung dieses KW-stoffes in Ggw. von sehr aktivem Ni bei 170° erhält man das *Dicyclohexylmethylpropan-1,3,2*, $C_6H_{11} \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_6H_{11}$, farblose Fl., Kp. 290—292° (korr.), $D.^0_0$ 0,8916, $D.^{19}_0$ 0,8840, $n_D^{19} = 1,484$, Mol.-Refr. 71,8, ber. 71,5. (C. r. d. l'Acad. des sciences **156**. 1430—34. [13/5.*].) DÜSTERBEHN.

N. D. Zelinsky und **A. E. Uspensky**, *Über das Dimethyl-3,3-bicyclo-[0,1,3]-hexan, seine Synthese und sein Verhalten bei der Reduktionskatalyse.* Das *Dimethyl-(1,1)-cyclohexandiol-(3,5)* (I.) entsteht bei der Reduktion des von VORLÄNDER beschriebenen Dimethyldihydroresorcins mittels Na in sd. A. Nadeln aus Bzl. + Aceton, F. 145—146°; sll. in A., ll. in k. W., l. in Bzl. und Chlf., wl. in Ä. — *Dimethyl-(1,1)-dibrom-(3,5)-cyclohexan* (II.). Beim Erhitzen des Glykols mit PBr_3 im Rohr auf 110—120° und schließlich auf 140—150°. Öl, Kp. 120—122°; $Kp._{16}$ 158,5 bis 130,5°; $D.^{18}_4$ 1,5865; $n^{18} = 1,5329$. Färbt sich am Licht etwas blau. — *Dimethyl-3,3-bicyclo-[0,1,3]-hexan* (III.). Aus dem Dibromid in 80%ig. A. mittels



Zinkstaub auf dem Wasserbade. Fl., Kp. 115° (korr.), $D.^{20}_4$ 0,7962; $D.^{20}_{20}$ 0,7976; $n^{20} = 1,4331$. Brom wirkt heftig, verd. H_2SO_4 kaum, und verd. $KMnO_4$-Lsg. in der Kälte sehr träge ein. Zum Vergleich mit diesem KW-stoff wird das *Dimethyl-1,1-tetrahydrobenzol*, das gleichfalls bei der Reduktion des obigen Dibromids entstehen könnte, nach den Angaben von CROSSLEY und RENOUF (Journ. Chem. Soc.

London **87**. 1491; C. **1905**. II. 1672) dargestellt; für dasselbe werden folgende Konstanten ermittelt: Kp. 117—117,5° (korr.), $D.^{20}_4$ 0,7994; $D.^{20}_{20}$ 0,8006, n_D^{20} = 1,4430. Beim Erhitzen des Dimethylbicyclohexans mit HJ auf 100—110° entsteht ein Jodid. Dies gibt mit Zinkstaub und 90%ig. Alkohol das *Trimethyl-1,1,3-cyclopentan* (IV.). Fl. $Kp._{760}$ 115—116°; $D.^{20}_4$ 0,7703; n^{20} = 1,4223. Da die Aufspaltung des Trimethylenringes in dem bicyclischen Kohlenwasserstoff auch unter Bildung des u. a. von CROSSLEY und RENOUF beschriebenen *gem.-Dimethylhexamethylens* erfolgen kann, für das die Vff. folgende Konstanten: Kp. 119,2—119,7°; $D.^{16}_4$ 0,7843; n^{16} = 1,4320, angegeben, wird letzterer KW-stoff mit dem bei der Reduktion erhaltenen verglichen und die Verschiedenheit der beiden Verbb. festgestellt. — Reduziert man das Dimethylbicyclohexan mittels H in Ggw. von Platinmohr bei 125° oder von Palladiummohr bei 55 bis 60°, so entsteht ein *KW-stoff* C_8H_{16}, dem wahrscheinlich die Formel V. zukommt. Fl., Kp. 109,5—110,5° (korr.), $D.^{20}_4$ 0,7403; n^{20} = 1,4088. Wird die Reduktion in Ggw. von Ni bei 95—100° ausgeführt, so wird ein KW-stoff erhalten, der nach seinen Konstanten neben dem cyclischen KW-stoff ein Octan enthalten muß. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**. 1466—74. 17/5. [7/4.] Moskau. Chem. Lab. d. Univ.) SCHMIDT.



V.

A. Haller, *Tetraalkylierung des Cyclohexanons und β-Methylcyclohexanons und Trialkylierung des Menthons.* (Vgl. HALLER u. BAUER, C. r. d. l'Acad. des sciences **155**. 1581; C. **1913**. I. 624.) In jedem gesättigten cyclischen Keton lassen sich die H-Atome der der Ketogruppe benachbarten beiden C-Atome mit Hilfe von Na-Amid gegen Methyl, bezw. Allyl, in gewissen Fällen auch gegen andere Radikale austauschen. — *1,1,5,5-Tetramethylcyclohexanon-6*,

$$\overline{CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2},$$

campherartig riechende Fl., Kp. 185—186°, $D.^{17,5}$ 0,8936, n_D^{18} = 1,447, Mol.-Refr. 46,16, ber. 46,22. — *1,1,5,5-Tetramethylcyclohexanol-6*, durch Reduktion des Ketons mit Na und A., nach Schimmel riechende, ölige Fl., $Kp._{767}$ 195—197°, $D.^{17}$ 0,9001, n_D^{17} = 1,455, Mol.-Refr. 47,04, ber. 47,62. Phenylurethan, $C_{17}H_{25}O_2N$, Nadeln, F. 97—98°. — Bei der Äthylierung des Cyclohexanons bildet sich in der Hauptsache ein inneres Kondensationsprod. — *1,1,5,5-Tetraallylcyclohexanon-6*,

$$\overline{CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(C_3H_5)_2 \cdot CO \cdot C(C_3H_5)_2 \cdot CH_2},$$

Fl., $Kp._{18}$ 170—171°, $D.^{17}$ 0,9490, n_D^{16} = 1,4920, Mol.-Refr. 78,90, ber. 81,46. — *1,1,5,5-Tetraallylcyclohexanol-6*, acroleinähnlich riechende Fl., $Kp._{15}$ 171—173°, $D.^{17}$ 0,9523, n_D^{17} = 1,4975, Mol.-Refr. 79,80, ber. 82,80, bildet kein Phenylurethan.

1,1,2,5,5-Pentamethylcyclohexanon-6, $\overline{CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2}$, erhalten durch Methylierung des opt.-akt. und opt.-inakt. β-Methylcyclohexanons (C. r. d. l'Acad. des sciences **140**. 127; C. **1905**. I. 605), durchdringend campherartig riechende Fll. Aktives Prod.: $Kp._{765}$ 201—202°, $Kp._{23}$ 93—94°, $D.^{20}$ 0,8979, $n_D^{17,5}$ = 1,4515, Mol.-Refr. 50,32, ber. 50,82, $[\alpha]_D$ = +24° 00′. Inaktives Prod.: $Kp._{765}$ 202 bis 203°, $D.^{18}$ 0,8997, $n_D^{17,5}$ 1,4553, Mol.-Refr. 50,71, ber. 50,82. — *1,1,2,5,5-Pentamethylcyclohexanol-6*. Das opt.-akt. Prod. ist eine nach Schimmel riechende Fl., $Kp._{767}$ 210—212°; Phenylurethan, Nadeln, F. 105—106°, das opt.-inakt. Prod. bildet Prismen vom F. 45°, $Kp._{767}$ 213—214°; Phenylurethan, Nadeln, F. 127°. — *2-Methyl-1,1,5,5-tetraallylcyclohexanon-6*, $\overline{CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C(C_3H_5)_2 \cdot CO \cdot C(C_3H_5)_2 \cdot CH_2}$, Fl., $Kp._{12}$ 165—169°, $D.^{15}$ 0,954, $[\alpha]_D$ = +36° 17′. — *2-Methyl-1,1,5,5-tetraallylcyclohexanol-6*, acroleinähnlich riechende Fl., $Kp._{25}$ 187—189°, $D.^{17}$ 0,9613, $n_D^{16,5}$ = 1,5054, Mol.-Refr. 84,70, ber. 87,40, $[\alpha]_D$ = —9° 52′, bildet kein Phenylurethan.

Die Alkylierung des Menthons, $[\alpha]_D$ = —20° 10′, erfolgt zuerst in äth., dann

in Toluol-, bezw. Xylollsg. Die Methylierung erreicht mit dem Dimethylderivat bereits ihr Ende. — *Dimethylmenthon* oder *1,1,2-Trimethyl-5-isopropylcyclohexanon-6*, $CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot CH(C_3H_7) \cdot CH_2$, Fl., Kp.$_{14}$ 108—109°. — *Dimethylmenthol* oder *1,1,2-Trimethyl-5-isopropylcyclohexanol-6*, Fl., Kp. 245—247°, $[\alpha]_D = +3° 23'$. Phenylurethan, erhalten nur durch 17-stdg. Erhitzen der Komponenten im Rohr auf 100°, entsteht in 2 Modifikationen, F. 90—91° u. 114—116°. — *Diallylmenthon* oder *2-Methyl-1,1-diallyl-5-isopropylcyclohexanon-6*,

$$CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C(C_3H_5)_2 \cdot CO \cdot CH(C_3H_7) \cdot CH_2,$$

Fl., Kp.$_{13}$ 146—147°, $[\alpha]_D = +25° 50'$. — *Triallylmenthon*,

$$CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C(C_3H_5)_2 \cdot CO \cdot C(C_3H_7)(C_3H_5) \cdot CH_2,$$

Fl., Kp.$_{14}$ 166—167°, $[\alpha]_D = +6° 40'$.

Die Alkylierung des Cyclohexanons und β-Methylcyclohexanons ist stets, im ersteren Falle stärker wie im letzteren, von einer inneren Kondensation begleitet, während das Menthon hierbei kein inneres Kondensationsprod. bildet. Beim Cyclohexanon verstärkt sich diese innere Kondensation mit steigendem Mol.-Gew. der einzuführenden Alkylgruppe. Die obigen Tetra-, Penta- u. Hexaalkylcyclohexanone reagieren nicht mehr mit Hydroxylamin und Semicarbazid und sind in Ggw. von Ä., Bzl. oder Toluol beständig gegen Na-Amid. In Ggw. von Xylol scheint dagegen das Na-Amid eine Sprengung des Ringes unter B. von sehr komplexen, basischen Prodd. zu bewirken. (C. r. d. l'Acad. des sciences **156**. 1199—1206. [21/4.*].) DÜSTERBEHN.

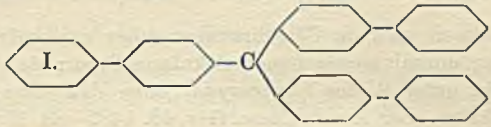
A. Haller und Edouard Bauer, *Methylierung des Isovalerons mit Hilfe von Natriumamid und Jodmethyl. Tetramethylisovaleron oder Hexamethyl-2,3,3,5,5,6-heptanon-4.* (Vgl. vorst. Ref.) Isovaleron wurde in Benzollsg. zweimal mit der berechneten Menge Na-Amid und CH_3J behandelt u. darauf die bei 170—190° sd. Fraktion nochmals derselben Behandlung unterworfen. Es resultierte ein Prod. vom Kp. 175—210°, welches durch Fraktionierung unter 13 mm Druck in die beiden folgenden Verbb. zerlegt wurde. *Symm. Dimethylisovaleron* oder *Tetramethyl-2,3,5,6-heptanon-4*, $C_{11}H_{22}O = (CH_3)_2CH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$, schwach campherartig riechende Fl., Kp.$_{13}$ 76—78°, verbindet sich nur sehr schwer mit Hydroxylamin. *Trimethylisovaleron* oder *Pentamethyl-2,3,3,5,6-heptanon-4*, $C_{12}H_{24}O = (CH_3)_2CH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(CH_3)_2$, bewegliche, ziemlich durchdringend campherartig riechende Fl., Kp.$_{13}$ 88—89°, verbindet sich nicht mit Hydroxylamin, wird in Benzollsg. durch Na-Amid nicht gespalten. — Durch nochmalige Methylierung der letzteren Verb. in Toluollsg. erhält man das *Tetramethylisovaleron* oder *Hexamethyl-2,3,3,5,5,6-heptanon-4*, $C_{13}H_{26}O = (CH_3)_2CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(CH_3)_2$, sehr bewegliche, sehr durchdringend riechende Fl., Kp.$_{14}$ 107—109°, bildet weder ein Oxim, noch ein Semicarbazon, läßt sich in Toluol- und Xylollsg. durch Na-Amid nicht spalten. — *Hexamethyl-2,3,3,5,5,6-heptanol-4* oder *symm. Tetramethyldiisopropylisopropylalkohol*, $C_{13}H_{28}O$, durch Reduktion des letztgenannten Ketons mittels Na und absol. A., ziemlich dickliches, nach Borneol riechendes Öl, Kp.$_{18}$ 115—117°; Phenylurethan, $C_{20}H_{33}O_2N$, Nadeln aus PAe., F. 91—92°. (C. r. d. l'Acad. des sciences **156**. 1295—98. [28/4.*].) DÜSTERBEHN.

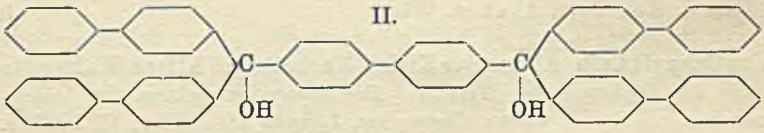
Edwin Roy Watson, *Die Bestandteile des Öles von Cydnus indicus.* Bei der Dest. des äth. Extraktes des Insekts mit Wasserdampf erhält man ein flüchtiges und ein nichtflüchtiges Öl. Ersteres besteht zum größten Teil aus *Cycloheptancarbonsäure*, $C_8H_{14}O_2$, Kp. 251°, $Ca(C_8H_{13}O_2)_2 + H_2O$, Prismen aus W., die zu 1,5% im Insekt vorkommt und diesem den starken und unangenehmen Geruch gibt;

daneben findet sich eine kleine Menge (0,1—0,2%) eines neutralen, noch stärker riechenden Öles der Zus. $C_{11}H_{20}O_2$, dessen Einheitlichkeit jedoch nicht feststeht. Das nichtflüchtige Öl hat die Eigenschaften eines animalischen Öls. (Journ. Chem. Soc. London **103**. 548—51. April. Dacca, E. Bengal. Dacca College. Chem. Lab.)
FRANZ.

Wilhelm Schlenk, *Über Tribiphenylmethyl. Entgegnung auf die gleichbenannte Abhandlung von J. Schmidlin.* (9. Mitteilung über Triarylmethyle.) Nach den Unterss. von SCHMIDLIN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**. 3171; C. **1913**. I. 105) soll das Tribiphenylmethyl des Vfs. (I.) ein Gemisch zweier isomerer KW-stoffe sein; da die Betrachtungen SCHMIDLINs in dem geklärten Gebiet der Triarylmethyle Verwirrung erzeugen könnten, stellt Vf. fest, daß das von ihm und WEICKEL dargestellte Tribiphenylmethyl ein vollkommen einheitlicher Körper ist; die über ihn gemachten Angaben bestehen zu recht; die von SCHMIDLIN beschriebenen Isomerieerscheinungen existieren nicht. Vielmehr sind die Befunde auf Verwendung unreinen Ausgangsmaterials zurückzuführen. — Zur Gewinnung des Tribiphenylcarbinols ließ Vf. die Mg-Verb. des p-Jodbiphenyls auf Dibiphenylketon einwirken. SCHMIDLIN dagegen verwendet statt des p-Jodbiphenyls das durch einfache Bromierung von Biphenyl gewonnene *p-Brombiphenyl* und erhält dabei außer Dibiphenyl u. Tribiphenylmethan gleichzeitig 2 verschiedene Carbinole, von denen das eine mit Cu-Pulver ein rotes, das andere ein blaues „Methyl" lieferte. Nun enthält das durch direkte Bromierung erzeugte p-Brombiphenyl stets *p,p'-Dibrombiphenyl*, von denen es kaum vollständig zu trennen ist. Vf. hat festgestellt, daß dieses Dibrombiphenyl die Ursache der B. des vermeintlichen isomeren Tribiphenylcarbinols, -carbinolchlorids und -methyls ist.

Indem das Dibromid nach der GRIGNARDschen Rk. mit 2 Mol. Dibiphenylketon reagiert, gibt es Veranlassung zur B. des Carbinols (II.), das Vf. als *p,p'-Biphenylenbis-[dibiphenylcarbinol]* bezeichnet, und das mit SCHMIDLINs *β-Tribiphenylcarbinol*





identisch ist. Ganz reines p-Brombiphenyl (durch Einw. von Bzl. auf p-Brombenzoldiazoanhydrid) liefert, ebenso wie das p-Jodbiphenyl, keine Spur des *β*-Carbinols. — Der als *β-Tribiphenylmethyl* angesprochene ungesättigte KW-stoff wurde wohl nur deshalb als rein angesehen, weil die Lsg. rein blau ist und fürs Auge die Farbe des wirklichen Tribiphenylmethyls nicht mehr erkennen läßt; im Spektrum tritt jedoch das Absorptionsband des letzteren in die Erscheinung. Wie Vf. fand, ist das blaue p,p'-Biphenylenbis-[dibiphenylmethyl] dem rotvioletten Tribiphenylmethyl an Farbstärke so außerordentlich überlegen, daß verhältnismäßig geringe Mengen die Farbe des letzteren vollkommen überdecken. — Aus einer Zusammenstellung der Spektra (im Original) von Tribiphenylmethyl, Dibiphenylmonophenylmethyl, Bisphenyldiphenyl, Triphenylmethyl und Phenyldiphenyl-*α*-naphthylmethyl ist ersichtlich, daß die ganze Körperklasse als Charakteristikum ein intensives Band aufweist, welches in jedem einzelnen Falle auf der Seite des kurzwelligen Lichtes liegt. In dem von SCHMIDLIN veröffentlichten Spektrum des Tribiphenylmethyls

fehlt dieses charakteristische Band. Mit der zweifachen Lichtabsorption des Tribiphenylmethyls ist Mehrfarbigkeit der Lsg. verbunden. Die Farbe in sehr starker Verdünnung oder in dünnster Schicht ist blaugrün. Versetzt man die k., luftfreie, benzolische Lsg. von wenig reinstem Tribiphenylchlormethan mit Kupferbronze u. erwärmt langsam, so tritt zuerst die gleiche grünliche Färbung auf. Diese rührt jedoch nicht von Verunreinigung her und hat mit der Blaufärbung vom p,p'-Biphenylenbis-[dibiphenylmethyl] nichts zu tun. — Daß die Kupferbronze vor der Verwendung einer Reinigung unterzogen werden muß, hatte Vf. bereits früher mitgeteilt. — Für die Gewinnung des p,p'-Biphenylenbis-[dibiphenylcarbinols] erwies sich als zweckmäßigste Methode die Synthese aus p,p'-Dibiphenylcarbonsäureester und Jodbiphenyl (4 Mol.) nach GRIGNARD. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**. 1475—81. 17/5. [11/4.] München. Chem. Lab. d. Kgl. Bayr. Akad. d. Wiss.) JOST.

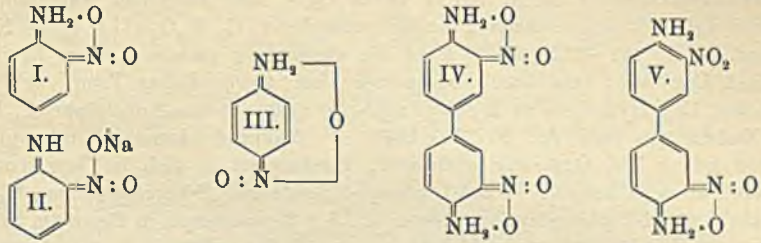
W. Schlenk und **C. Bornhardt**, *Über das α-Naphthyldibiphenylmethyl.* (10. Mitteilung über Triarylmethyle.) Entgegen dem Befund von SCHMIDLIN, BERGMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**. 3205; C. **1913**. I. 110) gelingt es sehr leicht, *α-Naphthyldibiphenylcarbinol* (I.) zu erhalten. Man bringt α-Bromnaphthalin in Ä. mit Mg + J zur Rk., setzt *Dibiphenylketon* zu und zers. schließlich mit Eiswasser und verd. H_2SO_4; kleine, kurze Prismen aus wenig sd. Xylol; F. 228° (nicht ganz scharf); wl. in Aceton und hochsd. Lg., etwas leichter in sd. Eg., reichlich in sd. Xylol. Auf Zusatz von konz. H_2SO_4 wird die Lsg. in Eg. blauviolett. — *α-Naphthyldibiphenylchlormethan* (II.), durch halbstündiges Kochen des Carbinols am Rückflußkühler mit Acetylchlorid und Bzl.; Krystalle aus sd. Xylol; F. 214—216°; wird von geschm. Phenol mit äußerst intensiver, tiefblauer Färbung aufgenommen. — Liefert beim Kochen in trocknem Bzl. mit Kupferbronze in CO_2-Atmosphäre *α-Naphthyldibiphenylmethyl* (III.); ziemlich helles, graugrünes Krystallpulver (durch Gasolin),

I. $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C_6H_4 \\ C_6H_5\cdot C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix} OH \\ C_{10}H_7 \end{matrix}$ II. $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C_6H_4 \\ C_6H_5\cdot C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix} Cl \\ C_{10}H_7 \end{matrix}$ III. $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C_6H_4 \\ C_6H_5\cdot C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!\overset{+}{C}\cdot C_{10}H_7$

das nach dem Trocknen sich in Bzl. braunrot (aber nur spärlich und langsam) wieder löst. Die Lsg. enthält sicher monomolekulares Prod.; sie wird beim Schütteln an der Luft entfärbt unter B. des Superoxyds, ohne daß dann die ursprüngliche Färbung wieder auftritt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**. 1482—83. 17/5. [11/4.] München. Chem. Lab. d. Kgl. Bayr. Akad. d. Wiss.) JOST.

John Cannell Cain, **Alexander Killen Macbeth** und **Alfred Walter Stewart**, *Studien in der Diphenylreihe.* Teil IV. *Die Absorptionsspektren der beiden o-Dinitrobenzidine.* (Teil III: Journ. Chem. Soc. London **101**. 2304; C. **1913**. I. 928.) Die in Teil II (Journ. Chem. Soc. London **101**. 2298; C. **1913**. I. 927) beschriebenen *o-Dinitrobenzidine* haben beide im Gebiete $1/\lambda$ = 3100—3800 ein Absorptionsband; im sichtbaren Teil des Spektrums hat jedoch die 3,3'-Verb. ein Band bei ca. $1/\lambda$ = 2400, während die 3,5'-Verb. ein viel tieferes, über die Grenzen der Empfindlichkeit der Platte hinausreichendes Band zeigt. Zwischen der Absorption der 3,3'-Verb. und der des *o-Nitroanilins* besteht eine allgemeine Ähnlichkeit, von der die Absorption der 3,5'-Verb. abweicht. Nun deutet die Absorption des o-Nitroanilins auf eine chinoide Konstitution (I.), die durch Zusatz von $NaOC_2H_5$ (II.) nicht wesentlich verändert werden sollte; dementsprechend unterscheidet sich die Absorption von II. nur sehr wenig von der von I. Daß auch HCl die Absorption von I. kaum verändert, kann auf die große Beständigkeit des Fünfringes zurückgeführt werden; der Siebenring des *p-Nitroanilins* (III.) ist weniger fest, so daß auf Zusatz von HCl der Benzolring teilweise zurückgebildet wird, was an einer Verminderung der Persistenz des chinoiden Bandes zu erkennen ist. Nimmt man

noch hinzu, daß das Absorptionsband des *Benzidins* bei Zusatz von HCl durch allgemeine Absorption ersetzt wird, so kann man das optische Verhalten der 3,3'-Verb. durch IV., das der 3,5'-Verb. durch V. erklären; der Unterschied beider



würde darin bestehen, daß die 3,3'-Verb. zwei chinoide Ringe, die 3,5'-Verb. nur einen enthält. Das Ausbleiben einer Umwandlung der 3,3'-Verb. in die 3,5'-Verb. erklärt sich aus der Beständigkeit des Fünfringes; die entgegengesetzte Rk. tritt nicht ein, weil der Benzolring wenig Neigung zum Übergang in den Chinonkern hat. Durch HCl scheint jedoch in geringem Maße eine Gleichgewichtsumwandlung von IV. in das Hydrochlorid von V. hervorgerufen zu werden. Die Acetylverbb. sind analog zu formulieren. (Journ. Chem. Soc. London **103**. 586—93. April. Belfast. The Queens Univ. Chem. Department.) FRANZ.

A. Guyot und **A. Kovache**, *Einwirkung der Ameisensäure auf die Triphenylmethanfarbstoffe.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **155**. 838; C. **1913**. I. 26.) Während sd. Ameisensäure allein *Hexamethylviolett* und *Malachitgrün* nur in ganz geringem Maße reduziert, erfolgt in Ggw. von Na-Formiat Reduktion, und zwar in unerwartetem Sinne. Die CO_2-Entw. steigt nämlich mit der Menge an zugesetztem Alkaliformiat u. erreicht schließlich mit dem Doppelten der gemäß der Gleichung:

$$R_3C\cdot OH + H\cdot COOH = R_3CH + CO_2 + H_2O$$

berechneten Menge ihr Maximum, indem das zuerst entstandene Hexamethyltriaminotriphenylmethan weiter in Dimethylanilin u. Tetramethyl-p-diaminodiphenylmethan zerfällt:

$$(R_2N\cdot C_6H_4)_3CH + HCOOH = (R_2N\cdot C_6H_4)_2CH_2 + C_6H_5\cdot NR_2 + CO_2.$$

In der Tat wird das *Hexamethyltriaminotriphenylmethan* durch Ameisensäure u. Na-Formiat in dem obigen Sinne gespalten. Vff. erklären die Spaltung der Leukobase mit der intermediären B. des Hydrols:

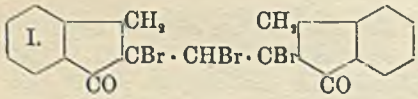
$$(R_2N\cdot C_6H_4)_3CH + H_2O = (R_2N\cdot C_6H_4)_2CHOH + C_6H_5\cdot NR_2,$$
$$(R_2N\cdot C_6H_4)_2CHOH + H\cdot COOH = (R_2N\cdot C_6H_4)_2CH_2 + CO_2 + H_2O.$$

In Übereinstimmung mit dieser Auffassung wird *Tetramethyldiaminobenzhydrol* durch Ameisensäure und Na-Formiat quantitativ zu Tetramethyldiaminodiphenylmethan reduziert.

Malachitgrün verhält sich gegen Ameisensäure und Na-Formiat in analoger Weise, doch ist hier die Spaltung der zunächst gebildeten Leukobase in Dimethylanilin und p-Dimethylaminodiphenylmethan keine quantitative. (C. r. d. l'Acad. des sciences **156**. 1324—27. [28/4.*].) DÜSTERBEHN.

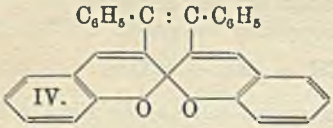
Siegfried Ruhemann und **Stanley Isaac Levy**, *Studien über cyclische Ketone.* Teil III. (Teil II: Journ. Chem. Soc. London **101**. 2542; C. **1913**. I. 1281.) *Ketohydrindylmethylenketohydrinden* liefert mit Br in Eg. *Ketohydrindylmethylenketobrom-*

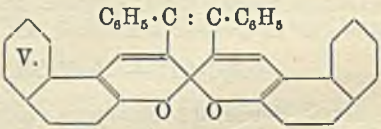
hydrindendibromid, $C_{19}H_{18}O_2Br_2$ (I.), farblose Nadeln aus Bzl. + PAe., F. 156° (Zers.), ll. in sd. Bzl., swl. in PAe.; alkoh. KOH entfernt schnell alles Br. — *3,4-Diphenylcyclopentenon* konnte mit Ameisensäureäthylester nicht kondensiert werden, mit Oxalsäureäthylester in Ä. liefert es in Ggw. von trocknem Natriumäthylat *3,4-Diphenyl-$\Delta^{3,4}$-cyclopentenon-2-oxalsäureäthylester*, $C_{21}H_{18}O_4$ (II.), gelbe Nadeln aus verd. A., F. 131—132°; $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lsg. rotbraun; beim Erwärmen der alkal. Lsg. wird Oxalsäure abgespalten; bei gewöhnlicher Temp. erfolgt in verd. alkal. Lsg. Hydrolyse zu *3,4-Diphenyl-$\Delta^{3,4}$-cyclopentenon-2-oxalsäure*, $C_{19}H_{14}O_4$, gelbe Nadeln aus verd. A., F. 175—183°. — Während hiernach Diphenylcyclopentenon nur 1 Mol. Oxalester aufnimmt, kondensiert es sich in Ggw. von HCl mit 2 Mol. arom. Aldehyde. — *3,4-Diphenyl-2,5-dibenzal-$\Delta^{3,4}$-cyclopentenon*, $C_{31}H_{22}O$ (III.), aus 3 g 3,4-Diphenylcyclopentenon u. 2,7 g Benzaldehyd in Eg. beim Sättigen der Lsg. mit HCl bei 0°, orange Nadeln aus A., F. 201—202° nach dem Rotwerden und Erweichen bei ca. 190°, fast unl. in k. A. — *3,4-Diphenyl-2,5-di-p-nitrobenzal-$\Delta^{3,4}$-cyclopentenon*, $C_{31}H_{20}O_5N_2$, aus p-Nitrobenzaldehyd u. 3,4-Diphenylcyclopentenon bei 8-tägigem Stehen der bei 0° mit HCl gesättigten Lsg. in A. oder Eg., roter, fester Stoff, F. ca. 308° (Zers.), unl. in A., swl. in sd. Eg. — *3,4-Diphenyl-2,5-dicinnamal-$\Delta^{3,4}$-cyclopentenon*, $C_{35}H_{26}O$, aus 3,4 g Zimtaldehyd und 3 g 3,4-Diphenylcyclopentenon bei 1-tägigem Stehen der bei 0° mit HCl gesättigten Lsg. in Eg., rote Nadeln aus Eg., F. 234° nach dem Erweichen bei ca. 225°, wl. in sd. A., sd. Eg.



II. $CO_2C_2H_5 \cdot CO \cdot CH < \begin{matrix} C(C_6H_5) : C \cdot C_6H_5 \\ CO \text{———} CH_2 \end{matrix}$

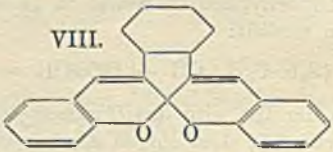
III. $\begin{matrix} C(C_6H_5) \cdot C(:CH \cdot C_6H_5) \\ \| \\ C(C_6H_5) \cdot C(:CH \cdot C_6H_5) \end{matrix} > CO$

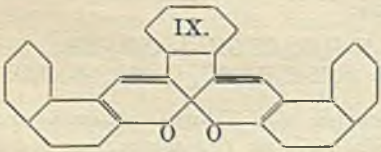


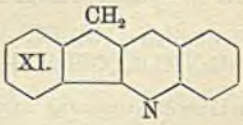


VI.

$C_6H_5 \cdot C \text{—} C : N \cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_2$
$C_6H_5 \cdot C \quad C : N \cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_2$
$C : N \cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_2$







VII. $(C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot N : C < \begin{matrix} C(C_6H_5) : C \cdot C_6H_5 \\ CO \text{———} CO \end{matrix}$

X. $C_6H_4 < \begin{matrix} CH_2 \\ CO \end{matrix} > C : CH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$

Bei 2-tägigem Stehen der bei 0° mit HCl gesättigten alkoh. Lsg. von 3 g 3,4-Diphenylcyclopentenon und 3,2 g Salicylaldehyd entsteht infolge einer weiteren Abspaltung von W. *3,4-Diphenyl-2,5-disalical-$\Delta^{3,4}$-cyclopentenonanhydrid (3,3'-Diphenylacetylendibenzospiropyran)*, $C_{31}H_{20}O_3$ (IV.), gelbe Tafeln aus Nitrobenzol, schm. nicht bis 320°, fast unl. in A., Eg., wl. in sd. Chlf.; unl. in sd. KOH; die tiefrote Lsg. in H_2SO_4 fluoresciert tiefgrün. — *3,4-Diphenyl-2,5-di-β-oxy-α-naphthal-$\Delta^{3,4}$-*

cyclopentenon (*Diphenylacetylendi-β-naphthaspiropyran*), $C_{39}H_{14}O_2$ (V.), aus 2 g 3,4-Diphenylcyclopentenon und 3 g β-Naphthol-α-aldehyd in Eg. in Ggw. von HCl in 2 Tagen, braune Prismen aus Chlf. + A., wird bei 265° dunkel, verkohlt bei 280°, ll. in sd. Chlf., wl. in h. A., unl. in sd. KOH. — *1,2,3-Trisdiäthylaminoanilo-4,5-diphenyl-Δ^{4,5}-cyclopenten*, $C_{47}H_{52}N_6$ (VI.), aus 5 g 3,4-Diphenylcyclopentenon u. 12 g p-Nitrosodiäthylanilin in A. in Ggw. von etwas KOH in mehreren Tagen, violettbraune Nadeln aus A., F. 170—171°, wl. in k. A., liefert bei Einw. von Mineralsäuren *5-p-Diäthylaminoanilo-3,4-diphenyl-Δ^{3,4}-cyclopenten-1,2-dion*, $C_{27}H_{24}O_2N_2$ (VII.), rote Tafeln aus A., F. 217—218°, sll. in Chlf.; $(C_{27}H_{24}O_2N_2)_2 \cdot H_2PtCl_6$, gelbe Nadeln.

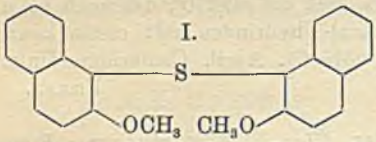
Ein Oxymethylenderivat des *β-Hydrindons* konnte nicht erhalten werden. — *1,3-Disalical-2-hydrindonanhydrid* (*Phenylendibenzospiropyran*), $C_{28}H_{14}O_2$ (VIII.), aus 2 g β-Hydrindon und 3,1 g Salicylaldehyd in A. beim Sättigen mit HCl bei 0°, rote Prismen aus Chlf., F. 260—261°, wl. in k. A.; die braune Lsg. in H_2SO_4 fluoresciert grün. — *1,3-Di-β-oxy-α-naphthal-2-hydrindonanhydrid*(*Phenylendi-β-naphthaspiropyran*, $C_{31}H_{18}O_2$ (IX.), aus 2 g β-Hydrindon und 5,8 g 2-Naphthol-1-aldehyd in A. beim Sättigen mit HCl bei 0°, blauschwarze Prismen aus Eg., bei 320° noch unverändert, unl. in A.; beim Kochen der roten Lsg. in H_2SO_4 tritt starke Fluorescenz auf. — *1-Hydrindon* kondensiert sich mit o-Aminobenzaldehyd in A. bei Zusatz einiger Tropfen alkoh. KOH zu *2-o-Aminobenzal-1-hydrindon*, $C_{16}H_{13}ON$ (X.), orange Prismen aus A., F. 202—205°, wl. in sd. A.; als Nebenprod. entsteht *Indenochinolin* (Chinolylenphenylenmethan von NOELTING und BLUM, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**. 2471; C. **1901**. II. 887), $C_{16}H_{11}N$ (XI.), farblose Nadeln aus verd. A., F. 170—171°, $(C_{16}H_{11}N)_2 \cdot H_2PtCl_6$, gelber Nd., zers. sich bei ca. 270°, das auch beim Eindampfen einer alkoh. Lsg. von 2-o-Aminobenzal-1-hydrindon mit etwas konz. HCl entsteht. (Journ. Chem. Soc. London **103**. 551—64. April. Cambridge. Univ. Chem. Lab.) FRANZ.

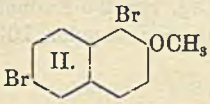
Thomas Joseph Nolan und Samuel Smiles, *Über die Einwirkung von Brom auf die β-Naphtholsulfide.* II. Teil. (I. Vgl. Journ. Chem. Soc. London **101**. 1420; C. **1912**. II. 1823.) Es sollte untersucht werden, ob die Substitution durch Halogen vor oder nach der Umwandlung in die Chinoidstruktur erfolgt. Dabei wurde die Unters. auf das Studium der *Einw. von Brom auf Acyl- und Alkylderivate der beiden Sulfide* ausgedehnt.

Derivate des stabilen Sulfides. Es wurde der Methyläther I. aus dem Methyläther des Naphthols u. Schwefeldichlorid dargestellt. Die Methylierung des stabilen Sulfids mit Methylsulfat in alkal. Lsg. verläuft nur schwierig; bei Beschleunigung wird Schwefel in Form von Methylsulfid und anderen Prodd. abgespalten. Auch wenn das Silbersalz des stabilen Sulfids mit Methyljodid behandelt wird, spaltet sich Methylsulfid ab u. es tritt teilweise Oxydation zum Sulfoniumchinon ein. Beide Rkk. bilden neue Beispiele dafür, wie leicht aus dem stabilen β-Naphtholsulfid Schwefel der α-Stellung abgespalten wird. — Der Methyläther I. liefert bei der Behandlung mit viel Brom den Methyläther des 1,6-Dibrom-β-naphthols (II.) in fast quantitativer Ausbeute. Das Acetylderivat zeigte größere Beständigkeit gegenüber Brom.

Derivate des instabilen Sulfids. Die bei längerer Behandlung mit Essigsäureanhydrid und Na-Acetat entstehende Verb. von den Eigenschaften, wie sie HENRIQUES (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **27**. 2999; C. **95**. I. 52) angibt, ist keine Acetylverb., sondern eine Anhydroverb. Die wirkliche Acetylverb. ist eine amorphe Substanz und ihre charakteristische Eigenschaft ist der leichte Verlust der Acylgruppe, wobei sie in das Anhydrid der instabilen Sulfids (III.) übergeht, welches in chemischer Beziehung dem Naphthoxthin sich ganz ähnlich verhält, dessen physikalische

Eigenschaften sich aber von ihm unterscheiden. Es wird von den Vff. daher *Isonaphthoxthin* (*Isonaphthathioxin*) genannt. Wird dieses Anhydrid mit überschüssigem Brom behandelt, so bildet sich ein unl. grünes Thioxoniumbromid, welches sich beim Erhitzen in Lösungsmitteln in das Dibromderivat des Isonaphthoxthins von der wahrscheinlichen Formel IV. verwandelt. Wird die Acetylverb. des instabilen Sulfids mit überschüssigem Br behandelt, so entsteht ebenfalls ein grünes Thioxoniumbromid, welches beim Erhitzen in Lösungsmitteln ebenfalls in das Dibromisonaphthoxthin (IV.) übergeht. Die Acetylgruppe wird daher im Gegensatz zur Acetylverb. des stabilen Sulfids leicht abgespalten, was auf einen tiefen Unterschied in der Konstitution gegenüber der Diacetylverb. des stabilen Sulfids hinweist. — Das instabile Sulfid selbst liefert mit überschüssigem Brom in k. Eg. Dibromnaphthasulfoniumchinon (vgl. V.), sein Diacetylderivat aber Dibromnaphthoxthin (IV.). Diese scheinbare Anomalie kann nur so erklärt werden: In beiden Fällen erfolgt die B. von Naphthasulfoniumchinon bei einer anfänglichen Stufe der Einw. (V. u. VI.). Im zweiten Falle entsteht aber neben dem Chinon noch Acetylbromid und dieses wandelt, wie sich experimentell nachweisen ließ, in Ggw. von überschüssigem Br das Chinon um in Dibromnaphthoxthin (IV.). Das gleiche Naphthoxthinderivat entsteht auch auf ähnlichem Wege, wenn nämlich das instabile Sulfid mit Brom und Essigsäureanhydrid behandelt wird. Daraus kann rückwärts geschlossen werden, daß bei der Rk. Naphthasulfoniumchinon gebildet wird, schon bevor Bromierung stattfindet. Wäre es anders, so müßte das Endprod. Dibromnaphthasulfoniumchinon sein, da dieses durch Brom und Essigsäureanhydrid nicht in Dibromnaphthoxthin verwandelt wird.





III. $C_{10}H_6<\begin{smallmatrix}S\\O\end{smallmatrix}>C_{10}H_6$

IV. $BrC_{10}H_5<\begin{smallmatrix}S\\O\end{smallmatrix}>C_{10}H_5Br$

V. $C_{20}H_{12}S(OH)_2 + Br_2 = O:C_{10}H_6:S:C_{10}H_6:O + 2HBr$

VI. $C_{20}H_{12}S(O\cdot COCH_3) + Br_2 = O:C_{10}H_6:S:C_{10}H_6:O + 2CH_3COBr$

Die beiden Sulfide unterscheiden sich also voneinander beträchtlich im Charakter der Hydroxylgruppen, welche sie enthalten. Das stabile Sulfid, der Methyläther u. die Acetylverb. sind anscheinend als wahre Derivate des β-Naphthols anzusehen, im instabilen Sulfid tragen die mittels CH_3HgJ festgestellten zwei Hydroxylgruppen dagegen mehr den Charakter von gewissen ungesättigten tertiären Alkoholen.

In allen Fällen, in denen Bromierung des Naphthoxthins mit überschüssigem Halogen stattfindet, wird ein unl. Thioxoniumbromid als vorletzte Reaktionsstufe gebildet, aber diese Substanz kann durch Erhitzen für sich oder im Reaktionsgemisch in Dibromnaphthoxthin übergeführt werden. Bei dieser Umwandlung wird Halogen leicht abgespalten (es entsteht ein schwer trennbares Gemisch von Mono- und Dibromnaphthoxthin) u. diese Abspaltung scheint stattzufinden, bevor die Bromierung des Kernes eintritt.

$$C_{10}H_6<\begin{smallmatrix}SBr\\OBr\end{smallmatrix}>C_{10}H_6 \longrightarrow C_{10}H_6<\begin{smallmatrix}S\\O\end{smallmatrix}>C_{10}H_6 + Br_2 \longrightarrow C_{10}H_6<\begin{smallmatrix}S\\O\end{smallmatrix}>C_{10}H_5Br$$

Dieser Schluß wirft einiges Licht auf die Vorgänge bei der *Einw. von HCl auf Phenazothioniumchlorid.* Die schließliche Chlorierung ist zurückzuführen auf die Abtrennung von Halogen aus dem Dichlorid der Phenazothioniumbase:

$$C_6H_4<\begin{smallmatrix}H & Cl\\ & N\\ & \\ & C_6H_4\\ SCl & \end{smallmatrix} \longrightarrow C_6H_4<\begin{smallmatrix}NH\\ \\ S\end{smallmatrix}>C_6H_4 + Cl_2.$$

Experimentelles. Vgl. auch den theoretischen Teil. — *Derivate des stabilen Sulfids. Dimethyläther desselben*, $C_{22}H_{18}O_2S$ (I.); aus 2 Mol. β-Naphtholmethyläther u. Chlf. mit Schwefeldichlorid in Chlf.; hellgelbe, wl. Nadeln (aus Aceton); F. 184°; l. in konz. Schwefelsäure mit intensiv blauer Farbe. — *Diacetylverb.*, $CH_3CO \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot S \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot COCH_3$; wird besser nach HENRIQUES dargestellt aus β-Naphtholsulfid, Essigsäureanhydrid u. wenig Camphersulfosäure bei 80°. — Derivate des instabilen Sulfids. *Diacetylverb.*, $C_{24}H_{18}O_4S$ (vgl. VI.); aus dem reinen Sulfid mit k. Essigsäureanhydrid u. wenig Camphersulfosäure nach 4 Stdn.; ll., amorphe M. (aus A. + W.); wird bei etwa 75° fl.; liefert mit k. alkoh. NH_3 stabiles β-Naphtholsulfid; unl. in W. — *Isonaphthoxthin*, $C_{20}H_{12}OS$ (III.); aus dem instabilen Sulfid mit Na-Acetat u. Essigsäureanhydrid; citronengelbe Nadeln (aus Eg.); F. 152°; liefert in h. Eg. mit mehr als 4 Atomen Br *Dibromnaphthoxthin*, $C_{20}H_{10}Br_2S$ (IV.); entsteht neben den im theoretischen Teil erwähnten Bildungsweisen auch durch Einw. von Brom auf das instabile β-Naphtholsulfid in Essigsäureanhydrid; gelbe Nadeln (aus CCl_4); F. 245°; l. in h. Tetrachloräthan; gibt beim Erwärmen mit konz. H_2SO_4 eine grüne Lsg. (Journ. Chem. Soc. London **103**. 340—51. März. Organ.-chem. Lab. Univ. Coll. London.) BLOCH.

Luigi Alessandri, *Untersuchungen über einige aromatische Diketone.* (Vorläufige Mitteilung. In Fortsetzung der Unterss. v. PECHMANNs und SEELS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **32**. 2292; C. **99**. II. 705), die bei der Einw. von Diazomethan auf β-Naphthochinon nur ein zähes Öl erhalten hatten, hat Vf. bei der Einw. auf das chemisch sehr ähnliche *Phenanthrenchinon* ein krystallinisches, N-freies Prod. erhalten. — *Verb.* $C_{15}H_{10}O_2$. B. Man trägt in eine äth. Lsg. von Diazomethan, erhalten durch Dest. von Nitrosomethylurethan mit Kaliummethylat, Phenanthrenchinon in Substanz ein, läßt 16 Stdn. in der Kälte stehen und erwärmt zum Schluß noch einige Zeit auf dem Wasserbade. Orangegelbe, dünne Nädelchen aus A., F. 167°. Bei längerem Erhitzen auf ca. 200° wird teilweise Phenanthrenchinon wieder regeneriert. Sll. in Bzl.; ist permanganatbeständig. Beim Kochen mit Hydroxylamin in A. wird ein Teil in *Phenanthrenchinonmonoxim* und *-dioxim* übergeführt. — Zum Schluß hat Vf. auch Diazomethan auf β-Naphthochinon einwirken lassen und dabei neben viel rotbraunen Harzen in geringer Menge eine mit Wasserdampf etwas flüchtige Substanz von eigentümlichem Geruch, sowie ein krystallinisches Prod., swl. in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, erhalten. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **22**. I. 517—19. 20/4. Florenz. Chem.-Pharm. Lab. d. K. Hochschule.) CZENSNY.

Em. Bourquelot und **Em. Verdon**, *Untersuchungen über die biochemische Synthese des β-Methylglucosids in einer neutralen, an der Reaktion nicht teilnehmenden Flüssigkeit.* (Vgl. BOURQUELOT u. BRIDEL, C. r. d. l'Acad. des sciences **154**. 1259; C. **1912**. II. 34.) Eine Synthese des β-Methylglucosids aus Glucose und Methylalkohol unter dem Einfluß von Emulsin findet auch dann statt, wenn als Lösungsmittel für die Glucose mehr oder weniger wasserhaltiges Aceton verwendet wird. Es zeigte sich z. B., daß die Synthese in einem Gemisch aus 50 ccm einer 5%ig. Glucoselsg. in 70%ig. Methylalkohol und 50 ccm Aceton unter der Einw. von 0,40 g Emulsin zwar langsamer verlief, als in einem Gemisch, in welchem das Aceton durch das gleiche Volumen 70%ig. Methylalkohol ersetzt worden war, daß aber die Grenze der Rk. — in Rk. traten 2,061 g Glucose — in beiden Fällen dieselbe war. (C. r. d. l'Acad. des sciences **156**. 1264—66. [21/4.*]; Journ. Pharm. et Chim. [7] **7**. 482—86. 16/5.) DÜSTERBEHN.

Em. Bourquelot und M. Bridel, *Synthese der Alkylgalaktoside mit Hilfe von Emulsin. IV. β-Methylgalaktosid und β-Allylgalaktosid.* (Journ. Pharm. et Chim. [7] 7. 444—48. 1/5. — C. 1913. I. 2024.) DÜSTERBEHN.

E. Sieburg, *Über Strophanthinsäure, ein Saponin aus dem Samen von Strophantus gratus.* Der Gehalt der verschiedenen Strophanthusarten an Strophanthinsäure übersteigt 0,2% nicht. — Zur Darst. der *g-Strophanthinsäure* extrahiert man die zerquetschten, zuvor entfetteten Samen von Strophanthus gratus mit A., verjagt den größten Teil des A. und fällt die Substanz durch S. aus. Vf. benutzte als Ausgangsmaterial ein Abfallprod. der Strophanthinfabrikation. Gereinigt wurde die g-Strophanthinsäure durch Ausschütteln der wss. Suspension mit Isobutylalkohol und Fällen der zuvor getrockneten Lsg. mit Ä. Weißes, amorphes, voluminöses Pulver, welches in Lsg. Lackmus rötet und in wss. Suspension Alkalicarbonate und -dicarbonate unter CO_2-Entw. zers. Die wss. Lsg. der Alkalisalze schäumt stark beim Schütteln; aus dieser Lsg. wird die S. durch Phosphorwolframsäure, Phosphormolybdänsäure u. Pikrinsäure, desgl. durch gesättigte Kochsalz- und Ammoniumsulfatlsg., nicht aber durch Gerbsäure gefällt. Goldchlorid wird durch die Strophanthinsäure nicht verändert, ammoniakalische Silberlsg. beim längeren Erwärmen nur dunkel gefärbt; $HgCl_2$ gibt nach sehr langem Kochen einen weißen Nd., der durch NH_3 nicht geschwärzt wird. Ein Gemisch von Ferricyankalium und $FeCl_3$ wird beim Kochen gebläut, $KMnO_4$ erst bei längerem Kochen reduziert, fuchsinschweflige S. in der Hitze langsam rosa gefärbt. NESSLERs Reagens ruft in der Kälte eine gelbe, beim Erwärmen eine blutrote Färbung, beim Kochen einen graubraunen Nd. hervor.

Methoxylgruppen sind im Mol. der Strophanthinsäure nicht enthalten. Mit vielen Salzen von Schwermetallen bildet die Strophanthinsäure Ndd. von wechselnder Zus. Die frisch bereitete S. löste sich in 1250 Tln. W., 250 Tln. absol. A., 50 Tln. 96%ig. A., 25 Tln. 70%ig. A., 800 Tln. Ä., 600 Tln. Essigester, 12 Tln. Isobutylalkohol; außerdem ist die S. l. in Holzgeist und Eg. Bei längerer Aufbewahrung wird die S. im allgemeinen schwerer l. Elementaranalyse, Salzbildung und Best. des Mol.-Gew. in Eg.-Lsg. führten zur Formel $(C_{21}H_{34}O_{10})_4$, welche der KOBERTschen Näherungsformel für Saponine, $C_nH_{2n-8}O_{10}$, entspricht. — Das Na-Salz der reinen S. wirkt noch in einer Verdünnung von 1 : 5000 auf menschliches Placentablut deutlich hämolysierend, auf andere Blutarten etwas schwächer, etwa 1 : 3000.

Durch verd. SS. wird die Strophanthinsäure in Strophanthigenin u. Glucose gespalten, vielleicht in folgendem Sinne:

$$(C_{21}H_{34}O_{10})_4 + 4H_2O = 6C_6H_{12}O_6 + 2(C_{12}H_{18}O_2)_2.$$

Das *Strophanthigenin*, $(C_{12}H_{18}O_2)_2$, krystallisiert aus verd. A. in weißen Nädelchen mit 3,5 Mol. Krystallwasser und scheidet sich aus wasserfreien Lösungsmitteln als weißes, amorphes, wasserfreies Pulver aus, F. 294°; addiert lebhaft Brom unter B. eines nicht krystallisierenden Dibromids, $C_{12}H_{18}O_2Br_2$, wird durch $KMnO_4$ in Acetonlsg. zu einer gut krystallisierenden S. oxydiert. — Bei der Spaltung des Strophanthinsäuremoleküls muß intermediär ein stark hämolysierend wirkender Körper gebildet werden. — Die Farbenrkk. der Strophanthinsäure und des Strophanthigenins sind denjenigen der Phytosterine sehr ähnlich. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 23. 278—90. [24/3.] Rostock. Inst. f. Pharmakol. u. physiol. Chem. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Guido Cusmano, *Hydrierung der Santoninsäure.* Während bei der Reduktion des Santonins in saurer Lsg. Umlagerungen stattfanden, so daß Santonon, sowie Reduktionsprodd. des Desmotroposantonins entstanden, erhielt Vf. bei der Reduktion der Santoninsäure in neutraler, bezw. ganz schwach alkal. Lsg. neben

anderen Verbb. als Hauptprod. Tetrahydrosantoninsäure, $C_{15}H_{24}O_4$. Eine partielle Hydrierung war nicht zu erreichen, denn wenn auch bei der Reduktion mit Platinschwarz + Wasserstoff letzterer im Molekularverhältnis 1:1 angewendet wurde, resultierte doch nur Tetrahydrosantoninsäure, wobei natürlich ein entsprechender Teil des Ausgangsprod. unangegriffen blieb.

Experimenteller Teil. *Tetrahydrosantoninsäure.* B. durch Einleiten eines H_2-Stroms in eine mit Platinschwarz versetzte wss. Lsg. von santoninsaurem Na, $Na \cdot C_{15}H_{19}O_4 + 3^1/_2 H_2O$. Daneben entsteht bei ungenügender H_2-Zufuhr eine Verb. vom F. ca. 99°, Prismen aus W., unl. in Carbonaten in der Kälte, gibt mit alkoholischem Kali grüne Fluorescenz; bei der Oximierung entstehen Nadeln vom F. ca. 235°, die bei der Hydrolyse mit verd. H_2SO_4 die ursprüngliche Verb. (F. 99°) zurückliefern. — *Tetrahydrosantoninsäure*, $C_{15}H_{14}O_4$. Aus sd. W. bei langsamem Abkühlen farblose, prismenförmige Krystalle, Blättchen bei raschem Abkühlen. F. ca. 190° unter Zers. Ist im Gegensatz zu Santonin sll. in Ä. oder A., zll. in sd. W., l. in kalten Carbonaten, gibt mit alkoh. KOH keine Färbung, verliert durch Einw. von SS. W.

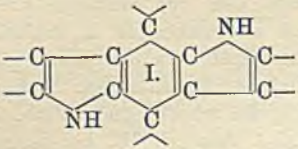
Durch Lösen in konz. HCl erhält man aus Tetrahydrosantoninsäure eine *Verb. vom F. 88°*, farblose, transparente Krystalle aus sd. W. oder wss. A., unl. in der Kälte in Carbonaten. Wird die durch Erhitzen bereitete alkal. Lsg. durch SS. gefällt, so erhält man glänzende Blättchen vom F. ca. 130°, die an der Luft von selbst in Tetrahydrosantonin übergehen. Durch Umkrystallisieren der Verb. vom F. 88° aus PAe. oder durch Kochen von Tetrahydrosantoninsäure mit $^1/_1$-n. H_2SO_4 erhält man Plättchen oder Prismen vom F. 102°, die beim Kochen mit Kali wieder in Tetrahydrosantoninsäure übergehen.

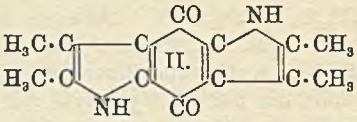
Beim Erwärmen von Tetrahydrosantoninsäure mit $NH_2 \cdot OH \cdot HCl$ und Na_2CO_3 ($^1/_2$ Mol.) in A. erhält man ein *Oxim*: farblose Prismen aus A., F. 222° unter lebhafter Zers., zwl. in A.; l. in der Kälte in Sodalsg. Wird beim Kochen mit verd. H_2SO_4 in Hydroxylamin und die oben erwähnte Verb. vom F. 102° gespalten. Liefert mit HNO_2 in Essigsäure eine krystallinische *Verb. vom F. 130°*, welche mit Diphenylamin-Schwefelsäure Blaufärbung gibt. Durch Einw. von konz. H_2SO_4 wird das Oxim umgelagert. Das neue Oxim krystallisiert aus A. in rektangulären Tafeln, welche wenig scharf bei 235° schm., unl. in der Kälte in Sodalsg., reduziert nach der Hydrolyse mit SS. FEHLINGsche Lsg. Die beiden erwähnten Oxime erhält man auch, wenn man das mit unzureichender Menge H_2 erhaltene Rohprod. der Hydrierung direkt oximiert. Daneben läßt sich noch ein drittes Oxim isolieren, weiße Nadeln, F. 240°, unter Zers. l. in kalter Sodalsg. Das entsprechende *Keton* (durch Fällen der Lsg. in Alkali mit H_2SO_4) bildet regulär hexagonale Plättchen und schm. wenig scharf bei 160—162°. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **22.** I. 507—10. 20/4. Florenz. Allg. Chem. Lab. d. Kgl. Hochschule.) CZENSNY.

Joseph Maria Eder, *Photographische Sensibilisierung durch Blutfarbstoffe.* Schwach alkal. Lsg. von Oxyhämoglobin, Hämin und Hämatoporphyrin wurden in Konzentrationen von 1:100 und 1:1000 in ihrem photochemischen Sensibilisierungsvermögen auf Bromsilber- u. Chlorsilbergelatineplatten untersucht. Es traten nur beim Hämatoporphyrin den Absorptionsspektren entsprechende Sensibilisierungsstreifen innerhalb λ 650 bis 500 $\mu\mu$ auf, die die gewöhnliche kleine Verschiebung der Maxima gegen die rote Seite des Spektrums zeigten. (Sitzungsber. d. K. K. Akad. d. Wissensch. Wien **122.** Abt. IIa. Sep. 1—5. 20/2*. Photochem. Lab. d. K. K. Graphischen Lehr- u. Versuchsanstalt Wien.) FRANCK.

O. Piloty und **K. Wilke**, *Über das Tetramethylpyrrindochinon und einige andere Derivate des α,β-Dimethylpyrrols.* PILOTY nimmt in dem Blutfarbstoff u.

seinen Verwandten ein dem Anthracen analogen, aus Pyrrolderivaten zusammengesetzten Atomkomplex I. an und führt die Farbstoffnatur der genannten Verbb. auf den Typus der gefärbten Anthrachinonderivate zurück. Es schien erwünscht, aus Pyrrolderivaten selbst eine Verb. mit der Atomgruppierung I. darzustellen und mit dem Anthrachinon zu vergleichen. Die Vff. haben nun aus der α,β-Dimethylpyrrol-β'-carbonsäure eine derartige Verb., das *Tetramethylpyrrindochinon* (II.) er-





halten, das in seinen Eigenschaften dem Anthrachinon in hohem Grade entspricht. — Es ist ferner das *α,β-Dimethyl-N-äthylpyrrol* dargestellt worden. Nach einer früheren Annahme käme diese Verb. vielleicht für das „Homopyrrol e" in Betracht. Jedoch konnte bisher kein dem Hämopyrrol-e-pikrat entsprechendes Salz gewonnen werden. — Die Fähigkeit, Pikrat von Bispyrrolen zu bilden, kommt außer den einseitig substituierten Pyrrolderivaten auch den trisubstituierten Derivaten, z. B. der α,β-Dimethylpyrrol-β'-carbonsäure, zu.

Für die Darst. der von den Vff. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**. 2586; C. **1912**. II. 1460) beschriebenen *α,β-Dimethylpyrrol-β'-carboxäthyl-α'-carbonsäure* bedingt der Ersatz des Oxalessigesters durch die Oxalessigestersäure nur geringe Vorteile; eine wesentliche Vereinfachung scheint durch die Verwendung des Zinndoppelsalzes des Aminobutanons statt der seines Chlorhydrats erreicht zu werden. — Als Nebenprod. entsteht bei der Verwendung der Oxalessigestersäure die *Aphaninestersäure*, der wahrscheinlich die Formel III. zukommt. Nadeln aus Essigester, F. 156°. —

III. $CO_2 \cdot C_2H_5$

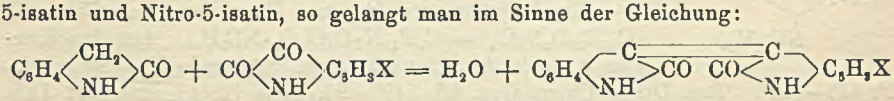
$H_3C \cdot C$ — $C \cdot C(OH)(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$

$H_3C \cdot C$ — N — $C \cdot CO_2H$

Tetramethylpyrrindochinon (II.). Beim Kochen der α,β-Dimethylpyrrol-β'-carbonsäure mit Essigsäureanhydrid neben anderen Prodd. Tafeln aus Pyridin, im durchfallenden Licht gelb, im auffallenden Licht leuchtend rot; sublimiert in kleinen Mengen bei hoher Temp. in gelben, bezw. roten Blättchen; zers. sich beim Erhitzen größerer Mengen. Löst sich in Pyridin und Chinolin, sowie mit braunroter Farbe in konz. H_2SO_4. — *α,β-Dimethyl-N-äthylpyrrol-β'-carbonsäure*, $C_9H_{13}O_2N$. Man setzt die K-Verb. des α,β-Dimethylpyrrol-β'-carbonsäureesters mit Diäthylsulfat um und kocht das Reaktionsprod. mit wss. Alkalien. Stäbchen aus verd. A., F. 156°; ll. in A. und Ä., wl. in W. — *α,β-Dimethyl-N-äthylpyrrol*, $C_8H_{13}N$. Bei der Dest. der α,β-Dimethyl-N-äthylpyrrol-β'-carbonsäure im CO_2-Strom. Stechend riechendes Öl, $Kp._{11}$ 59°. Beim Einleiten von HCl in die absol. äth. Lsg. des Öls scheidet sich das Chlorhydrat der Bisverb. als Öl ab, das in einer Kältemischung zu Nadeln erstarrt. — *α,β-Dimethyl-N-methylpyrrol-β'-carbonsäureester*, $C_{10}H_{15}O_2N$. Aus der K-Verb. des Esters mittels Dimethylsulfat in Bzl. Prismen aus W., F. 52°. — *α,β-Dimethyl-N-methylpyrrol-β'-carbonsäure*, $C_8H_{11}O_2N$. Durch Verseifen des eben beschriebenen Esters mittels konz. KOH. Krystalle aus absol. A., F. 229° unter Braunfärbung. — *α,β-Dimethylpyrrol-α',β'-dicarbonsäurediäthylester*, $C_{12}H_{17}O_4N$. Aus dem K-Salz der α,β-Dimethylpyrrol-β'-carboxäthyl-α'-carbonsäure mittels Diäthylsulfat. Blättchen aus sehr verd. A., F. 110°; fast unl. in W., sonst sll. — *Pikrat*, $C_{18}H_{20}O_{11}N_4$. Hellorange Stäbchen aus Ä. + PAe., F. 112—113°. — *α,β-Dimethylpyrrol-α',β'-dicarbonsäure-α'-methyl-β'-äthylester*, $C_{11}H_{15}O_4N$ (PILOTY, WILKE, l. c.). — *Pikrat*, $C_{23}H_{23}O_{15}N_5$. Gelbe Nadeln aus Essigester + PAe. — Das *Pikrat der α,β-Dimethylpyrrol-β'-carbonsäure* hat die anomale Zus. $C_{20}H_{21}O_{11}N_5$ und wird

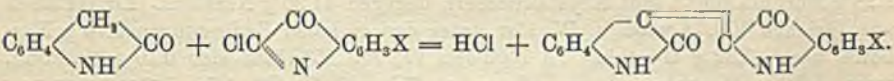
aus äquimolekularen Mengen Pikrinsäure und Dimethylpyrrolcarbonsäure erhalten. Rote Stäbchen, F. 143°; zers. sich schon beim Lösen in k. Solvenzien. — Rote Pikrate geben auch die N-methylierte u. N-äthylierte S. (rote, rhombische Prismen), sowie der Ester der Monocarbonsäure (quadratische, rote Platten). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**. 1597—1603. 17/5. [28/4.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.)
SCHMIDT.

A. Wahl und **P. Bagard**, *Synthesen in der Gruppe der Indigoide.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **148**. 716; **149**. 132; C. **1909**. I. 1576; II. 832.) I. Oxindol u. Isatine. Die Kondensation erfolgt in essigsaurer Lsg. in Ggw. einer geringen Menge von HCl; die Ausbeute beträgt beim Isatin selbst ca. 90%. In alkoh. Lsg. unter der Einw. von Na-Äthylat oder NaOH erhält man dagegen farblose, noch nicht näher untersuchte Prodd., während in Ggw. von konz. H_2SO_4 *Isoindigotindisulfosäure* (*Isoindigocarmin*) entsteht. Leichter erhält man letztere Verb. durch Auflösen von Isoindigotin in 30—40 Tln. konz. H_2SO_4 und Erhitzen der Lsg. auf dem Wasserbade, bis dieselbe eine orangegelbe Farbe angenommen hat. $C_{16}H_8O_2N_2(SO_3Na)_2 + 2H_2O$, braune Blättchen aus verd. A., l. in W. mit orangeroter Farbe, färbt Wolle in schwach orangeroten Tönen. Ca-Salz, rote Nadeln, die 5 Mol. Krystallwasser enthalten. Ba-Salz, rotes, amorphes, in W. unl. Pulver. Ag-Salz, rote, in sd. W. l. Nadeln mit 2 Mol. Krystallwasser. Ni-Salz, braunrote, in W. wl. Nadeln mit 5 Mol. Krystallwasser. Das NH_4-Salz ist, wie auch die freie Disulfosäure selbst, in W. sll. — Ersetzt man das Isatin durch Brom-5-isatin, Dibrom-5,7-isatin, Methyl-5-isatin und Nitro-5-isatin, so gelangt man im Sinne der Gleichung:



zu Monobrom-, Dibrom-, Methyl- und Nitroisoindigotin.

II. Oxindol und Isatinchloride. (Vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] **7**. 1090; **9**. 56; C. **1911**. I. 563; II. 288.) Ersetzt man das Isatinchlorid durch die Chloride der substituierten Isatine, so erhält man substituierte Indirubine gemäß der Gleichung:

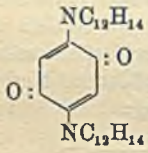


So erhielten Vff. aus Methylisatinchlorid ein *Methylindirubin*, welches mit demjenigen des DRP. Nr. 108 128 (C. **1900**. I. 1056) identisch sein muß. Die neuen Indirubine sind violette, mit Alkalihydrosulfit gelbe Küpen gebende Farbstoffe. Die monosubstituierten Indirubine besitzen keine große Affinität zur Faser, welche sie in wenig kräftigen Lilatönen färben; das Nitroindirubin gibt violettschwarze Färbungen. Lediglich das Dibromindirubin liefert satte, violette Töne, letzteres ist ein Isomeres des im DRP. Nr. 203 437 (C. **1908**. II. 1793) beschriebenen Farbstoffs. — Diese substituierten Indirubine lassen sich auch durch Kondensation von Isatin mit den Substitutionsprodd. der Indoxylsäure erhalten, jedoch sind letztere in der Regel schwer zugängliche Körper. (C. r. d. l'Acad. des sciences **156**. 1382—85. [5/5.*].)
DÜSTERBEHN.

Julius Schmidt und **August Sigwart**, *Über die Kondensation von Parachinonen mit hydrierten heterocyclischen Stickstoffverbindungen.* Hexahydrocarbazol reagiert in alkoh. Lsg. mit Chinon unter B. des *Bishexahydrocarbazylchinons* (s. Formel). Carbazol, Di- und Tetrahydrocarbazol liefern unter gleichen Bedingungen keine Kondensationsprodd., sondern werden zum Teil unverändert wiedergewonnen. Dihydrocarbazol geht infolge der oxydierenden Wrkg. des Chinons in Carbazol über.

Dem Bishexahydrocarbazylchinon analoge Prodd. liefern das Piperidin und Tetrahydrochinolin (vgl. MÖHLAU, REDLICH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **44**. 3605; C. **1912**. I. 351) mit Chinon, während mit Coniin zwar, wie bei den eben genannten Basen, eine braunviolette Färbung eintritt, aber kein krystallinisches Prod. erhalten wird. Die den Basen entsprechenden N-Methylverbb. geben mit Chinon dunkelviolett gefärbte Lsgg., aber keine analogen Kondensationsprodd. Pyrrol liefert mit Chinonlsg. eine dunkelblaue Lsg., aus der sich ein bei 360° noch nicht schm. krystallinischer Körper unbekannter Konstitution abscheidet. Pyridin gibt mit Chinon in k. A. ein braunes, stickstofffreies Prod. Ähnlich verhalten sich Chinolin und Isochinolin. Toluchinon gibt mit Piperidin, Tetrahydrochinolin u. Hexahydrocarbazol blauviolette Lsgg.; ein krystallinisches Prod. wird nur mit Tetrahydrochinolin erhalten. Chloranil zeigt gegen Piperidin das gleiche Verhalten wie Chinon, indem das *Dipiperidyltetrachlorchinon* entsteht. Bei der Einw. von Hexahydrocarbazol, Piperidin und Tetrahydrochinolin auf α-Naphthochinon in A. werden dunkelrote Lsgg. erhalten, die Naphthochinhydron abscheiden.

Bishexahydrocarbazylchinon (s. Formel). Aus Hexahydrocarbazol und Chinon in A. Braune Krystalle; F. 199—200°; zers. sich bei ca. 250°; wl. in A.; leichter l. in Ä.; l. in konz. H_2SO_4 mit kornblumenblauer Farbe. —



Dipiperidylchinon, $C_5H_{10}N \cdot C_6H_2O_2 \cdot NC_5H_{10}$. Aus Piperidin und Chinon in A. Im auffallenden Licht stahlblaue, in durchfallenden braune bis braunviolette Krystalle, F. 172°. — *Kondensationsprodukt aus Piperidin und Chloranil*, $C_{16}H_{20}O_2N_2Cl_2 = C_5H_{10}N \cdot C_6Cl_2O_2 \cdot NC_5H_{10}$. Aus den Komponenten in A. Blauschwarze, glänzende Nadeln aus A., F. 143—144°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**. 1491—97. 17/5. [16/4.] Stuttgart. Lab. f. reine u. pharmaz. Chem. d. Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

G. Guérin, *Über die vergleichsweise Löslichkeit des Morphins und Narkotins in reinem und verdünntem Aceton, ebenso in destilliertem Wasser.* (Vgl. Journ. Pharm. et Chim. [7] **7**. 162; C. **1913**. I. 1236.) Bei 15° lösen 1000 ccm wasserfreies Aceton 1,28 g Morphin (mit 1 Mol. Krystallwasser), dagegen 41,96 g Narkotin. Ein Gemisch aus gleichen Vol. Aceton u. W. löst unter den gleichen Bedingungen 0,70 g Narkotin, bezw. 1,32 g Morphin. In 1000 ccm W. von 15° lösen sich 0,10 g Narkotin, bezw. 0,288 g Morphin. (Journ. Pharm. et Chim. [7] **7**. 438. 1/5.) DÜSTERBEHN.

R. Labbé und **R. Maguin**, *Beitrag zur Kenntnis der Fällungsbedingungen des Eiweißes durch Pikrinsäure.* Um eine vollständige Fällung des Eiweißes durch die Pikrinsäure zu erzielen, muß letztere in ziemlich großem Überschuß angewandt werden. In Ggw. wachsender Eiweißmengen und einer konstanten Pikrinsäuremenge erhält man Werte, welche auf einer Kurve liegen. Bezeichnet man mit K die Acidität der ESBACHschen Pikrinsäurelsg., ausgedrückt in ccm $^1/_{10}$-n. NaOH und mit Q diejenige des Filtrats des Pikrinsäureeiweißnd., so ist $K-Q$ im allgemeinen proportional der vom Eiweiß fixierten oder adsorbierten Pikrinsäuremenge. Bezeichnet man diese Werte mit y u. die korrespondierenden Eiweißmengen mit x, so kann man eine Kurve konstruieren, welche eine Berechnung der Resultate zuläßt. Bei Eiweißmengen zwischen 0,8 und 2,6 g lassen sich die Werte für x, ausgedrückt als Funktion von y, durch die Formel:

$$x = \frac{76{,}08}{18{,}24 - y} - 4$$

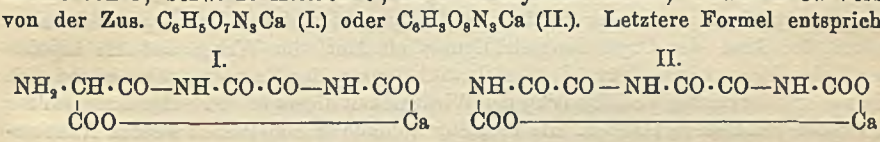
berechnen. Diese Kurve ist analog den sogen. Adsorptionskurven. In allen Fällen handelt es sich hier um einen durch Waschen mit W. dissoziierbaren Eiweiß-

Pikrinsäurekomplex. — Zum Gebrauch für die Praxis haben Vff. eine Tabelle konstruiert, in der die den gefundenen x-Werten entsprechenden Eiweißmengen direkt abgelesen werden können. (C. r. d. l'Acad. des sciences **156**. 1415—17. [5/5.*].)
DÜSTERBEHN.

Otto Eisler, *Beiträge zur Kenntnis des oxydativen Abbaues der Eiweißkörper.* Die aufeinanderfolgende Behandlung des *Caseins* mit Calciumpermanganat in der Kälte und Baryt bei Siedehitze führt, nach dem Vorgang von v. FÜRTH, sukzessive zur *Peroxyprotsäure*, *Desaminoprotsäure*, *Kyroprotsäure* und *Desaminokyroprotsäure*, letztere vom Vf. neu dargestellt. Die Desaminokyroprotsäure wurde als Hg-Salz analysiert, die Verteilung des N vor und nach Hydrolyse, sowie die Zahl der freien Carboxylgruppen bestimmt. Es handelt sich um eine O-reiche und N-arme S., deren mögliche Zus. im Zusammenhang mit dem von E. FISCHER aufgestellten Schema der Aminosäurenverknüpfung im Eiweißmolekül diskutiert wird.

Durch Oxydation des *Sericoins* mittels Ca-Permanganat und darauffolgende Behandlung mit sd. Barytlsg. gelangte Vf. zu einem analogen Abbauprod., das durch Fällung mittels alkoh. Mercuriacetatlsg. aus alkoh. Lsg. gereinigt wurde. Das Hg-Salz wurde analysiert, N-Verteilung und Menge der Carboxylgruppen bestimmt. Auch diese Substanz ist reich an O, relativ arm an N. Biuretreaktion ist nicht vorhanden. Der relativ hohe Gehalt an basischem (durch Phosphorwolframsäure fällbarem) N ist hervorzuheben. (Biochem. Ztschr. **51**. 26—44. 16/5. [8/4.] Wien. Physiol. Inst. d. Univ. Lab. Prof. v. FÜRTH.) RIESSER.

Otto Eisler, *Oxydativer Abbau eines synthetischen Tripeptids.* (Vgl. vorst. Ref.) Die Oxydation des *Alanylglycylglycins* mittels Ca-Permanganat führt, unter Aufnahme von 8, bezw. 10 Atomen O, zu einer krystallinischen, schwer l. Ca-Verb. von der Zus. $C_6H_5O_7N_3Ca$ (I.) oder $C_6H_3O_8N_3Ca$ (II.). Letztere Formel entspricht



dem Ca-Salz des Imids der Oxalcarbaminsäure: HOOC·CO·NH·COOH. Die Krystalle sind tetraederartig, stark doppelbrechend, F. unter Zers. 285°. (Biochem. Ztschr. **51**. 45—52. 16/5. [8/4.] Wien. Physiol. Inst. d. Univ. Lab. Prof. v. FÜRTH.)
RIESSER.

Physiologische Chemie.

G. Haberlandt, *Zur Physiologie der Zellteilung.* Schon früher (Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien **3**. B.) konnte Vf. Überleben u. Wachstum isolierter Pflanzenzellen in Nährlsgg. demonstrieren, ohne indessen zu Zellteilungen zu gelangen. Er versuchte nunmehr, in möglichst kleinen Organstücken eine Zellteilung, entsprechend der normalen Wundkorkbildung, hervorzurufen. Als Versuchsobjekt dienten würfel- oder tafelförmige Stückchen der reifen Kartoffelknolle von 0,25—0,5 mm Dicke und 1—5 mm Breite und Länge, die in einer feuchten Kammer bei 18—21° mit oder ohne Filtrierpapier als Unterlage gehalten wurden. Dabei stellte sich heraus, daß nur solche Stückchen Zellteilungen im Speichergewebe aufwiesen, die von einem Leptombündel durchzogen waren, wobei auch eine gewisse Länge der Leptombündel nicht unterschritten werden durfte. Bündellose Gewebsstücke starben dagegen schnell ab ohne Andeutung von Zellteilung, sofern sie nicht sehr groß waren; in solchen Fällen konnten in den peripheren Zellagern ebenfalls Teilungen auftreten. Je kleiner die bündellosen Gewebsstückchen, um so geringer die Zahl

der Teilungen. Verss. an einem grünen, knolligen Seitensproß führten zu einem ähnlichen Ergebnis betr. Zusammenhang zwischen Leptombündeln und Teilungsfähigkeit; nur im unausgewachsenen, embryonalen Markgewebe trat auch ohne Anwesenheit der Leptombündel Teilung ein. Vf. nimmt an, daß es sich um eine direkte Reizwrkg. des Leptoms auf die Speicherzellen handelt, wobei speziell an die Möglichkeit gedacht wird, daß das Leptom einen Reizstoff ausscheidet, der, in Kombination mit dem Wundreiz, die Zellteilungen hervorruft. Hierfür sprechen die Verss., in denen es gelang, durch Auflegen oder Aufkleben von leptomfreien Gewebsstückchen auf die Gefäßbündel eines anderen lebenden Stückes Zellteilungen in ersterem hervorzurufen. Man kann somit den Vorgang mit der „inneren Sekretion" der Tiere in Analogie stellen, indem man den Zellen des Leptoms, und zwar insbesondere den plasmareichen Geleitzellen, die Fähigkeit zuschreibt, „Hormone" für den Zellteilungsvorgang zu sezernieren. (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin **1913**. 318—45. [27/2.*].) RIESSER.

H. M. Vernon, *Die Rolle der Oberflächenspannung und der Lipoide für die lebenden Zellen.* Die Exosmose von Tannin, die nach Behandlung von Pflanzenzellen mit verschiedenen narkotisch wirkenden Substanzen auftritt, ist wahrscheinlich keine Oberflächenwrkg., wie CZAPEK (Ber. Dtsch. Botan. Ges. **28**. 159 u. 480; C. **1910**. II. 578) annimmt. Die Konzentrationen, die Exosmose hervorrufen, entsprechen eher denjenigen, welche die Narkose von Kaulquappen u. anderen Organismen herbeiführen. Sie scheinen also durch Auflösung in der lipoidhaltigen Plasmahaut zu wirken, entsprechend der Theorie von OVERTON. Da die Indophenoloxydase der tierischen Gewebe in ihrer Aktivität von der Intaktheit der Lipoide abhängig ist, so hat Vf. die Frage experimentell studiert, inwiefern die Einw. narkotisch wirksamer Stoffe die Indophenoloxydase der Niere beeinflußt, wobei der Grad der Oxydationsschädigung als Maß der Wrkg. auf die Lipoide der Zelle dienen kann. Für 17 geprüfte Substanzen der Narkoticareihe ergibt sich ein nahezu konstantes Verhältnis zu der Wirksamkeit dieser selben Substanzen auf die Exosmose von Echeveriazellen. Als Vertreter kolloidaler Substanzen werden *Natriumoleat* und *Saponin* untersucht. Ersteres wirkt auf die Oxydase in derselben Konzentration wie auf Echeveria in den Verss. von CZAPEK, das Saponin bei einer 40-mal geringeren. Die SS. wirken auf die Oxydase in Konzentrationen, die mehr oder weniger ihrer elektrischen Leitfähigkeit entsprechen. *Ameisensäure*, *Essigsäure*, *Propionsäure*, *Buttersäure*, *Milchsäure*, *Oxalsäure*, H_2SO_4 kamen zur Unters. Die hier gefundenen wirksamen Konzentrationen fallen annähernd mit den für die Hämolyse gefundenen Werten zusammen, woraus auch für die SS. geschlossen werden kann, daß sie die Zellen durch die Schädigung der Lipoide angreifen. (Biochem. Ztschr. **51**. 1—25. 16/5. [25/3.] Oxford. Physiolog. Lab. der Univ.) RIESSER.

L. Rosenthaler, *Zur Kenntnis emulsinartiger Enzyme.* (Vgl. Arch. d. Pharm. **251**. 56; C. **1913**. I. 1287 und Biochem. Ztschr. **28**. 408; C. **1910**. II. 1829.) Es war vom Vf. früher festgestellt worden, daß δ-Emulsin nicht mit σ-Emulsin identisch ist, und daß auch die Emulsinbestandteile, welche Oxynitrile spalten und synthetisieren, voneinander verschieden sind. Da diese Befunde nicht allgemein Anerkennung gefunden zu haben scheinen, u. außerdem durch einen Vorschlag von EULER eine Änderung in der Benennung einzelner Emulsinbestandteile eingetreten ist, so schien es dem Vf. geboten, die ganze Frage nach der Identität oder Verschiedenheit der enzymatisch wirksamen Bestandteile des Emulsins unter Beibringung neuen Materials zusammenhängend zu behandeln. Der Emulsinanteil, der aus Aldehyd und HCN opt.-akt. Oxynitrile bildet, war früher *σ-Emulsin* genannt worden und wird jetzt mit *d-Oxynitrilese* bezeichnet. Den Emulsinbestandteil,

welcher Amygdalin bis zum Auftreten von HCN im Destillat spaltet, hatte Vf. früher als *δ-Emulsin* bezeichnet; er wird jetzt als Amygdalase + Prunase aufgefaßt. — Als Hauptergebnis der neueren Unterss. kann festgestellt werden, daß die Oxynitrilese mit δ-Emulsin nicht identisch ist, und daß die Oxynitrilese und *Oxynitrilase* (letzteres Enzym beeinflußt die Oxynitrilspaltung) gleichfalls voneinander verschieden sind. Dabei muß allerdings noch die Möglichkeit ins Auge gefaßt werden, daß alle Wrkgg. des Emulsins von einem großen Molekül mit mehreren Seitengruppen ausgehen, und daß einzelne dieser Seitengruppen inaktiviert werden können, ohne daß die anderen ihre Wirksamkeit einbüßen. (Biochem. Ztschr. **50.** 486—96. 7/5. Straßburg. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

C. Neuberg und **P. Rosenthal**, *Über zuckerfreie Hefegärungen. XI. Weiteres zur Kenntnis der Carboxylase.* (Vgl. Biochem. Ztschr. **47.** 413; C. **1913.** I. 554.) Die Versuche sind angestellt, um die Stellung der *Carboxylase* im System der zuckerabbauenden Fermente zu präzisieren, nachdem es sicher bewiesen ist, daß der durch dieses Ferment bewirkte Abbau der *Brenztraubensäure* zu CO_2 und Acetaldehyd, bezw. Äthylalkohol ein Teilvorgang der Zuckergärung ist. Zwischen der Carboxylase und der Zymase bestehen scharfe Unterschiede. Chlf., das die Vergärung der Glucose durch frische Hefe völlig aufzuheben vermag, verhindert die Vergärung des brenztraubensauren K nicht. Toluol schränkt die Vergärung der Glucose ein, ohne die Carboxylasewrkg. zu beeinträchtigen. Freie Brenztraubensäure, die bei Ggw. von Chlf. nicht gärfähig ist, wird dennoch vergoren, wenn durch Zusatz von „Puffern" wie K-Borat die Säurewrkg. hintenangehalten wird. Endlich wird gezeigt, daß auch für die Wrkg. der Hefetrockenpräparate auf Glucose und auf Brenztraubensäure bei Ggw. von Antisepticis die gleichen Unterschiede gelten. Die Entstehung der CO_2 bei der alkoh. Gärung scheint somit auf die Abspaltung von CO_2 aus der Brenztraubensäure durch die Carboxylase zurückgeführt werden zu dürfen. Dieses Ferment ist ein Teilenzym des Fermentsystems Zymase. Der Abbau des Zuckers verläuft demnach in Phasen, die, durch besondere Teilfermente bedingt, durch gleiche äußere Einww. in verschiedenem Maße beeinflußt werden können.

Vff. führen sodann noch einige andere Unterschiede in der Wirkungsweise der Carboxylase und Zymase an. Die zellfreien Hefemacerationssäfte vergären Brenztraubensäure um ein Vielfaches schneller als Glucose. Gegenüber längerem Stehen, Dialysieren, selbst Erhitzen auf 50—51° erweist sich die Carboxylase, im Gegensatz zur Zymase, als außerordentlich beständig. (Biochem. Ztschr. **51.** 128 bis 142. 16/5. Berlin. Chem. Abt. des Tierphysiol. Inst. der K. Landw. Hochschule.) RIESSER.

Emm. Pozzi-Escot, *Analyse der frischen Frucht des Advokat (Laurus Persea L.).* (Vgl. PAIRAULT, Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **25.** 777; C. **1908.** I. 1641.) Die frische Frucht besteht im Mittel zu 23,02% aus Samen und Schalen, zu 76,97% aus eßbarem Fruchtfleisch. Letzteres enthält im Mittel 80,27% W., 10,79% Fett, 0,93% Eiweißstoffe, 3,57% Cellulose, 1,34% Zucker, 2,50% Asche, 0,50% Stärke, Pektate (indirekt). (Bull. Soc. Chim. de France [4] **13.** 400—1. 20/4.) DÜSTERBEHN.

F. Tutin und **J. S. Naunton**, *Chemische Untersuchung von Dicoma anomala.* Dicoma anomala, ein Kraut aus der Familie der Compositen, ist in Südafrika (Main, Tembuland und Natal) heimisch und wird von den Eingeborenen (von den Kaffern wird sie „in-nyongwane" genannt) arzneilich, vor allem gegen Kolik gebraucht. Die von den Vff. ausgeführte chemische Unters. ergab folgendes: Die Vorprobe mit PROLLIUSscher Fl. ergab die Anwesenheit eines alkaloidartigen Körpers.

Die lufttrockene Droge ergab bei der erschöpfenden Extraktion an PAe. (Kp. 35 bis 50°) 0,75%, Ä. 3,10%, Chlf. 0,95%, Essigester 6,45%, A. 4,30%, Gesamt 10,55% ab. Zur näheren Unters. diente der Extrakt mit h. A., welcher eine dunkle M. bildete. Nach näher angegebenem Verf. konnte daraus isoliert werden: kleine Mengen eines hellgelben, scharf riechenden *äth. Öles*, Kp. 130—200°. — *3,4-Dihydroxyzimtsäure*, bräunliche Prismen aus verd. A. F. 217° unter Zers. Sie gibt mit $FeCl_3$ die Catecholrk. — Ein *Zucker*, dessen d-Phenylglucosazon bei 218° schmilzt. — Ein *Glucosid* der Bruttoformel $C_{39}H_{58}O_{17}$, farblose Krystalle aus verd. A., F. 243°. Bei der Hydrolyse ergab es eine nicht krystallisierende braune, harzartige M. und Dextrose. Das Glykosid u. sein harziges Spaltungsprod. lösen sich in konz. H_2SO_4 zu einer carmoisinroten Fl. mit dunkelgrüner Fluorescenz. — An *Fettsäuren* wurden isoliert und identifiziert: *Melissinsäure*, *Palmitinsäure*, *Stearinsäure*, *Arachinsäure*, *Cerotinsäure* und eine *ungesättigte Säure* der Formel $C_{16}H_{30}O_2$ mit einer Doppelbindung. — Die unverseifbare Substanz enthielt *Myricylalkohol*, *Hentriacontan*, $C_{31}H_{64}$, ein *Phytosterin*, $C_{28}H_{46}O$, farblose Plättchen aus verd. A. + Essigester, F. 159°, dessen *Acetylprod.* $C_{28}H_{45}O \cdot CO \cdot CH_3$ bei 133° schmilzt. Das Phytosterin ist ein Homologes des Stigmasterins $C_{30}H_{50}O$. — *Phytosterolin*, aus verd. Pyridin, F. 260—270° unter Zers. Sein Acetylderivat bildet aus A. + Essigester farblose Blättchen, F. 150°. — Außerdem wurden geringe Mengen eines amorphen *Alkaloids* isoliert, dessen HCl-Salz eine braune, amorphe M. bildet. (Pharmaceutical Journ. [4] **36**. 694—96. 17/5. London E.C. Wellcome Chemical Research Lab.) GRIMME.

Ernst Lehmann, *Über katalytische Lichtwirkung bei der Samenkeimung.* Samen von Epilobium hirsutum keimen auf mit destilliertem W. getränktem Filtrierpapier im Lichte bis zu 100%, im Dunkeln dagegen gar nicht. Man kann sie indessen auch im Dunkeln zur Keimung bringen, wenn man ein proteolytisches Enzym, z. B. Papayotin oder Trypsin, und besonders, wenn man eine katalysierende S., nämlich verd. HCl, zusetzt. Man erkennt, daß diese Substanzen ganz genau so wirken wie das Licht. Diese gemeinsame Wrkg. dürfte in einer katalytischen Beschleunigung der Abbauvorgänge im Samen bestehen. (Biochem. Ztschr. **50**. 388—92. 7/5. [17/3.] Tübingen. Botan. Inst. d. Univ.) RIESSER.

G. André, *Über die Entwicklung der Mineralstoffe und des Stickstoffs bei einigen einjährigen Pflanzen.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **154**. 1627. 1817; C. **1912**. II. 525. 618.) Vf. hat seine Unterss. über die Entw. der Mineralstoffe in den Pflanzen auf 3 einjährige Pflanzen, nämlich Spergula arvensis, Linum usitatissimum u. Camelina sativa, ausgedehnt u. gefunden, daß der Gehalt dieser Pflanzen an Mineralstoffen (P, S, Ca, Mg, K, Na) und N ständig bis zur Zeit der vollständigen Reife der Samen zunimmt, vorausgesetzt, daß die Pflanze bis dahin intakt bleibt, d. h. keine oberirdischen Organe verliert. (C. r. d. l'Acad. des sciences **156**. 1164—67. [14/4.*].) DÜSTERBEHN.

Gabriel Bertrand und **H. Agulhon**, *Über die normale Gegenwart von Bor bei den Tieren.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] **13**. 395—97. 20/4. — C. **1912**. II. 1295.) DÜSTERBEHN.

Armand Gautier und **Paul Clausmann**, *Das Fluor im tierischen Organismus.* — A. *Die Haut und ihre Anhängsel.* Unter Benutzung der von ihnen vor einiger Zeit ausgearbeiteten Methode (C. r. d. l'Acad. des sciences **154**. 1469. 1670. 1753; C. **1912**. II. 280. 868) haben Vff. den Fluorgehalt der tierischen Haut und ihrer Anhängsel, wie Epidermis, Zahnemaille, Fischschuppen, Haare, Flaum, Federn, Nägel, Horn etc., bestimmt. In bezug auf ihren Fluorgehalt nähern sich die Haare,

Kopfhaare, der Flaum, die Fischschuppen, Nägel u. Rückenpanzer dem Epidermisgewebe, während die Zahnemaille und das Horn sich wesentlich von diesem entfernen, erstere durch ihren Reichtum, letzteres durch seine Armut an Fluor. Die *Fischschuppen* gleichen in ihrer Zus. dem Knochengewebe. So enthielten die Schuppen des Maifisches 98,38% $Ca_3(PO_4)_2$, 1,79% $Mg_3(PO_4)_2$, 0,29% CaF_2, Spuren von $CaCO_3$, sehr geringe Mengen von SO_3, aber keine Chloride und kein Fe_2O_3. (C. r. d. l'Acad. des sciences **156**. 1347—53. [5/5.*].) DÜSTERBEHN.

Armand Gautier und **Paul Clausmann**, *Das Fluor im tierischen Organismus.* — B. *Skelett, Knorpeln, Sehnen.* (Forts. vom vorst. Ref.) Die menschlichen Langknochen enthalten im Diaphysenteil etwa viermal so viel Fluor als im Epiphysenteil. Bei den Tieren kann der Diaphysenteil im trockenen Zustande bis zu fünfmal mehr Fluor enthalten, als der Epiphysenteil. Das Zahnbein gleicht in bezug auf seinen Fluorgehalt dem Diaphysenteil der Langknochen. In den Gräten des Maifisches fand sich nahezu die gleiche Menge Fluor, wie in den Schuppen. Die Knorpeln und Sehnen sind weit ärmer an Fluor, als die Knochen. — Das Fluor findet sich also wie der Phosphor in allen bisher untersuchten tierischen Organen, jedoch ist der Fluorgehalt der verschiedenen Organe ein sehr ungleicher. Im Email der Zähne sind auf 100 000 Tle. 178 Tle., in den Knochen 80 Tle., in der Epidermis und den Haaren 11—16 Tle., in den Hörnern und Federkielen 2—5 Tle., in den Knorpeln u. Sehnen 0,3—1,5 Tle. Fluor, bezogen auf frisches Gewebe, enthalten. Das Fluor lagert sich also in einer ganz besonderen Weise ab; es begleitet vor allem die Erdalkaliphosphate u. nimmt mit deren Menge zu. (C. r. d. l'Acad. des sciences **156**. 1425—30. [13/5.*].) DÜSTERBEHN.

L. C. Soula, *Beziehungen zwischen der Anaphylaxie der Immunität und der Autoproteolyse der nervösen Zentren.* Nach ABELOUS und BARDIER (C. r. d. l'Acad. des sciences **154**. 1529; C. **1912**. II. 849) steht bei der Genese der Anaphylaxie die Wrkg. einer Antigeninjektion im Zusammenhang mit einer Änderung im Zentralnervensystem. Vf. untersuchte den Einfluß einer präparierenden Injektion von Antigen (Ovalbumin, Urohypotensin) auf die Proteolyse in den nervösen Zentren, sowie den Verlauf dieser Proteolyse während des Immunisierungsprozesses. Es zeigte sich, daß die Koeffizienten der Aminogenese vom 5. Tag der vorbereitenden Antigenbehandlung an zunahmen, um am 23. Tag ein Maximum zu passieren. Gegen den 35. Tag waren die Anaphylaxieerscheinungen verschwunden, u. die Koeffizienten wieder normal geworden. Danach ist die *Anaphylaxie* von einer vermehrten *Autoproteolyse der nervösen Zentren* begleitet. Injiziert man jedoch nach dem Abklingen der Anaphylaxieerscheinungen abermals Antigen, so wird die Autoproteolyse nicht mehr erhöht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **156**. 1258—60. [21/4.*].) GUGGENHEIM.

F. Kumagai, *Über das Verhalten der roten Blutkörperchen bei der Anaphylaxie und Anaphylatoxinvergiftung.* Die Rotfärbung des Serums aus dem im anaphylaktischen Shock und auf der Höhe der Anaphylatoxinvergiftung entnommenen Blut ist durch eine Schädigung der roten Blutkörperchen bedingt. Diese läßt sich gegenüber Saponin nachweisen. Daraus kann man schließen, daß das Cholestearin der Blutkörperchen durch das anaphylaktische Gift nicht beeinflußt wird. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. **17**. 602—6. 3/5. [18/2.] Tokio. Pharmakol. Inst. Abt. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. d. Univ. Berlin.) PROSK.

Marcel Belin, *Beziehungen zwischen Anaphylaxie und Immunität.* In Weiterführung früherer Unterss. (vgl. Congrès de Pathol. comparé 20/10. 1912) über den Einfluß der Oxydationsmittel auf die Menge der Toxogenine im Organismus gelang

es Vf., nachzuweisen, daß sich in vivo Infektionskrankheiten, wie Tetanus, Colibacillose, Blattern, hemmen, bezw. heilen lassen, wenn man den Versuchstieren intravenös oder subcutan Oxydationsmittel (ca. 0,08 g $KClO_3$ pro kg, Tallianin oder $NaClO_3$) zuführt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **156**. 1260—62. [21/4.*].) GUGGENH.

Adam Loeb, *Über die Milchsäurebildung aus Traubenzucker, Glycerinaldehyd und Dioxyaceton im Rinder- und Schweineblut.* In einer früheren Arbeit (Biochem. Ztschr. **49**. 413; C. **1913**. I. 1702) hat Vf. gezeigt, daß die Blutkörperchen verschiedener Tierarten Traubenzucker in verschiedenem Maße abzubauen vermögen; so kommt dem Schweineblut fast keine, dem Rinderblut eine deutliche glykolytische Fähigkeit zu. Da nun nach den Unterss. von EMBDEN und seinen Mitarbeitern (Biochem. Ztschr. **45**. 81. 88. 94. 108; C. **1912**. II. 1830—31. 1834) der Zuckerabbau im Blut aller Wahrscheinlichkeit nach über opt.-akt. Glycerinaldehyd, in geringerem Grade vielleicht auch über Dioxyaceton, zu Milchsäure führt, so suchte Vf. nunmehr zu entscheiden, ob der verschiedenen glykolytischen Fähigkeit der Blutkörperchen vom Schwein und vom Rind auch eine verschieden große Fähigkeit, Glycerinaldehyd, bezw. Dioxyaceton in Milchsäure umzuwandeln, entspricht. Es ergab sich, daß beide Blutkörperchenarten, die aus Traubenzucker keine oder nur wenig Milchsäure bilden, den *Glycerinaldehyd* in erheblichem Umfang in *Milchsäure* umzulagern vermögen, wobei Rinderblutkörperchen stärker, Schweineblutkörperchen ebenso kräftig wirkten wie die stark glykolysierenden Blutkörperchen des Hundes. Die hierbei gebildete Milchsäure besteht aus einem Gemenge von wenig rac. mit viel l-Milchsäure. Auch die B. von Milchsäure aus *Dioxyaceton* kommt beiden Blutkörperchenarten zu, und zwar in besonders starkem Maße den Blutkörperchen des Schweines. (Biochem. Ztschr. **50**. 451—56. 7/5. [2/4.] Frankfurt a/M. Städt. Chem.-physiol. Inst.) RIESSER.

Walter Griesbach, *Über Milchsäurebildung aus Kohlenhydrat im lackfarbenen Blut.* Eine durch Zusatz von dest. W. lackfarben gemachte und durch weitere Behandlung zellfrei erhaltene Blutkörperchenauflösung ist unfähig, Traubenzucker zu zerstören, vermag aber *d-l-Glycerinaldehyd* sowie *Dioxyaceton* ebenso gut in Milchsäure umzulagern, wie intakte Blutkörperchen. Dabei entsteht aus dem Glycerinaldehyd ein Gemenge von *rac.* und *l-Milchsäure.* Daraus kann man die Folgerung ziehen, daß die Umwandlung des Traubenzuckers durch mindestens zwei verschiedene Fermente bewirkt wird, die die beiden zu Grunde liegenden chemischen Prozesse herbeiführen. Das eine Ferment bewirkt den Zerfall des Traubenzuckers in 2 Mol. Triose (opt.-akt. Glycerinaldehyd); dieses Ferment wird bei Schädigung der Blutkörperchen leicht zerstört. Das zweite Ferment bewirkt die Umlagerung des Glycerinaldehyds, bezw. des Dioxyacetons in Milchsäure und bleibt auch nach Zerstörung der Zellen in der Blutlsg. wirksam. (Biochem. Ztschr. **50**. 457—67. 7/5. [2/4.] Frankfurt a/M. Städt. Chem.-physiol. Inst.) RIESSER.

I. Lifschütz, *Erklärung zu E. Schreiber und Lenard: „Über Cholesterine".* Die Arbeit von SCHREIBER und LENARD (Biochem. Ztschr. **49**. 458; C. **1913**. I. 1703) enthält in erheblichem Umfang eigenes experimentelles Material des Vf. und ist gegen dessen Wissen und Wollen in unfertigem Zustande veröffentlicht worden. (Biochem. Ztschr. **50**. 508. 7/5. [22/4.] Hamburg.) RIESSER.

J. Snapper, *Über den Chlorgehalt des Blutes und seine Verteilung auf Serum und Blutkörperchen. Ein Beitrag zur Frage der Permeabilität der roten Blutkörperchen für anorganische Substanzen.* Nach HAMBURGER [Arch. f. Anat. u. Phys. (WALDEYER-RUBNER). Physiol. Abt. **1898**. 1; C. **98**. I. 1065] gehen bei der Fällung

des Serums mit der doppelten Menge A. sämtliche diffusiblen Verbb. in das alkoh. Extrakt. Die Anwendung dieses Verf. auf das Studium der Frage, ob das Chlor auch in nicht diffusibler Form im Serum vorkommt, führt zu einer klaren Bestätigung des von RONA (Biochem. Ztschr. **29**. 501; C. **1911**. I. 403) mit Hilfe der Kompensationsmethode erhobenen Befundes, daß nämlich das gesamte Cl in diffusibler Bindung vorhanden ist.

Die Best. des Cl in Blut, Serum und Blutkörperchen beim Menschen u. beim Hunde ergibt, daß in beiden Blutarten der Cl-Gehalt der Blutkörperchen ganz konstant ca. 40% derjenigen des Serums beträgt. Andererseits beträgt nach HAMBURGER die Menge der in den Blutkörperchen enthaltenen Fl. ca. 40—45% des Volumens der Erythrocyten. Es hat demnach die intraglobuläre Fl. dieselbe Cl-Konzentration wie das Serum, ein Verhalten, das als notwendige Konsequenz der Annahme einer vollkommenen Durchlässigkeit der Blutkörperchen für anorganische Substanzen zu erwarten ist. (Biochem. Ztschr. **51**. 53—61. 16/5. [8/4.] Groningen. Physiol. Inst. d. Univ.) RIESSER.

J. Snapper, *Änderung der Permeabilität der roten Blutkörperchen durch Säurezusatz.* In Verss. an Rinder- und Hammelblut wird der Befund HAMBURGERS (Arch. f. Anat. u. Phys. [WALDEYER-RUBNER], Physiol. Abt. **92**. 513; **93**. Suppl. 153; C. **93**. I. 260; **94**. I. 284) bestätigt, daß unter dem Einfluß von H_2SO_4 eine starke Schwellung der Blutkörperchen u. eine deutliche Cl-Verschiebung aus dem Serum in die Blutkörperchen auftritt. Die Erklärung hierfür sieht HAMBURGER in einer relativen Vermehrung des diffusiblen Alkalis durch S.-Zusatz. Diese in vitro von HAMBURGER tatsächlich beobachtete Vermehrung konnte Vf. auch am lebenden Tiere nach S.-Injektion bestätigen. Dennoch kommt er zu dem Schluß, daß diese relative Vermehrung des diflusiblen Alkalis nach Säurezusatz zum Blut die Cl-Verschiebung nicht erklären kann. Eine solche Erklärung basiert nämlich auf der Annahme, daß infolge Erhöhung des Partiardrucks der SO_4-Ionen in den Blutkörperchen nach H_2SO_4-Zusatz ein Austritt von SO_4-Ionen in das Serum, u. daraufhin zum Ausgleich des elektrischen Gleichgewichts, ein Übertritt von Cl-Ionen aus dem Serum in die Blutkörperchen stattfinden muß. Da man durch Zusatz von Na_2SO_4-Lsg. die SO_4-Ionenkonzentration des Serums erhöhen kann, so müßte in diesem Fall das Umgekehrte stattfinden: Übergang von W. und Cl von den Blutkörperchen in das Serum. Die Verss. ergeben jedoch, daß dies nicht der Fall ist; es tritt überhaupt keine Cl-Verschiebung ein.

Ein zweites Postulat der HAMBURGERschen Erklärungsweise wäre die Verringerung der Cl-Verschiebung, wenn durch gleichzeitigen Zusatz von Na_2SO_4 u. H_2SO_4 die Differenz in der Konzentration der SO_4-Ionen in den Blutkörperchen u. im Serum kleiner wird. Die Cl-Verschiebung aus dem Serum in die Blutkörperchen wird indessen unter diesen Versuchsbedingungen sogar vergrößert. Es muß daher angenommen werden, daß durch Zusatz von Säuren die Permeabilität der Blutkörperchen für verschiedene Ionen erhöht wird. Diese Permeabilitätsänderung hat mit dem Zustand der Zellipoide nichts zu tun. Schon HAMBURGER zeigte, daß die Hämolyse durch verd. Salzlsgg. vom Zusatz lipolytischer Mittel, wie Chlf., Ä., A., unabhängig ist, und Vf. stellt fest, daß dasselbe für die Cl-Verschiebung gilt. Die Wrkg. der Säuren auf die Permeabilität der Blutkörperchen für anorganische Ionen dürfte demnach von einer Beeinflussung des Eiweißgerüstes dieser Zellen herrühren. (Biochem. Ztschr. **51**. 62—87. 16/5. [8/4.] Groningen. Physiol. Inst. d. Univ.) RIESSER.

Willy Jonas, *Über die Wirkung verschiedener Serumarten auf das durch Cobragift inaktivierte Komplement.* Bei der Unters. verschiedener Serumarten erwies sich

Pferdeserum nicht oder nur in geringem Maße geeignet, Cobrameerschweinchenserum zu aktivieren („Funktion der dritten Komponente"), während die anderen geprüften Serumarten (Kaninchen, Ziege, Rind, Hammel, Mensch, Schwein) in mehr oder weniger hohem Grade die Funktion der „3. Komponente" ausübten. Diese letztere besaß in allen Serumarten eine relative Thermostabilität, indem ihre Wrkg. mit der Dauer des Erwärmens nach u. nach abnahm. Von 15 untersuchten Proben menschlichen Blutserums waren nach 15 Minuten langem Erhitzen auf 55° nur 4 (2 Nephritis- und 2 Urämiefälle) imstande, im Verein mit Cobrameerschweinchenserum komplette Hämolyse hervorzurufen. Als am stärksten wirksam erwies sich das Schweineserum, das nach 15 Min. langem Erhitzen auf 55° gelegentlich noch in der Menge von $^1/_{20000}$ bis $^1/_{40000}$ zur kompletten Hämolyse ausreichte. Auch die Mittelstückfunktion ist im Schweineserum besonders stark ausgeprägt. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. **17.** 339—48. 3/5. [1/3.] Greifswald. Experim. biolog. Abt. d. Kgl. Inst. f. exper. Therap. Frankfurt a/M.) PROSKAUER.

Lippmann und **Plesch**, *Sind die Leukocyten die Quelle der Komplemente.* Durch Thorium *X* aleukocytär gemachte Meerschweinchen besitzen in gleicher Weise hämolytisches Komplement wie n. Tiere. Akute im Tierkörper bewirkte Phagolyse macht keine Steigerung des Gehaltes an hämolytischem Komplement. Der Leukocyten u. des Knochenmarks beraubte Tiere vermögen in gleicher Weise das ihnen durch Einspritzung von sensibilisiertem Blute absorbierte hämolytische Komplement zu regenerieren wie n. Tiere. Danach können also weder Leukocyten, noch Knochenmark als Ursprungsstätte des hämolytischen Komplements angesprochen werden. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. **17.** 548 bis 855. 3/5. [3/3.] Berlin. 2. Med. Klinik d. Charité). PROSKAUER.

Julius Neumann, *Über fermentähnliche und Fermentreaktionen des Blutserums während der Gravidität.* Menschliches Serum vermag *Adrenalin* zu einem rot gefärbten Prod. zu oxydieren. Während der Gravidität ist diese oxydierende Wrkg. gesteigert, und zwar im allgemeinen schon zu Beginn der Schwangerschaft. Der Unterschied zwischen der oxydierenden Wrkg. der Seren Gravider und nicht Gravider ist aber nicht immer genügend scharf ausgeprägt, um eine praktische Verwertbarkeit dieses Symptoms zu erlauben. Das Serum des Nabelschnurbluts wirkt im Gegensatz zu dem der graviden Frauen wenig oxydierend. Die Oxydation des Adrenalins durch das Serum verläuft unter dem Bilde einer Fermentreaktion; es könnte sich um Polyphenoloxydasen handeln. Das abweichende Verhalten des Serums vom Nabelschnurblut beruht auf seiner starken Reduktionsfähigkeit, was sich durch seine Fähigkeit, Methylenblau außerordentlich kräftig zu reduzieren, veranschaulichen läßt. Auch hinsichtlich der diastatischen Wrkg. ist ein erheblicher Unterschied zwischen „mütterlichem" und „kindlichem" Serum zu beobachten; letzteres enthält fast gar keine Diastase, während ersteres kräftig diastatisch wirkt, ohne indessen eine stärkere Wrkg. zu zeigen, als das Serum nicht Gravider. (Biochem. Ztschr. **50.** 347—61. 7/5. [6/3.] Wien. Lab. der L. SPIEGLER-Stiftung.) RIESSER.

Ludwig Pincussohn, *Untersuchungen über die fermentativen Eigenschaften des Blutes. I. Über ein peptolytisches Ferment des normalen Hundeserums.* Das Serum gesunder Hunde vermag ein durch Einw. 70%ig. H_2SO_4 auf Hundemuskel in der Kälte hergestelltes Pepton abzubauen. Der Abbau wurde auf optischem Wege verfolgt. Dagegen konnte in keinem Falle eine Wrkg. auf ein aus Katzenmuskeln hergestelltes Pepton oder auf Seidenpepton beobachtet werden. Die geschilderte Spaltung des Hundemuskelpeptons ist demnach als die Wrkg. eines spezifischen,

dem Hundeserum eigenen Fermentes zu betrachten. (Biochem. Ztschr. **51.** 107—15. 16/5. [23/4.] Berlin. II. med. Klinik d. Univ.) RIESSER.

A. Costantino, *Untersuchungen über die biologische Bedeutung und den Metabolismus der Eiweißstoffe. VII. Der durch Formol titrierbare Aminosäurestickstoff im Blutserum und in den Blutkörperchen von verschiedenen Tieren.* Frisch entnommenes Blut verschiedener Tiere (Hund, Schwein, Truthahn) wurde bei 70° getrocknet, ebenso das Serum, worauf die Rückstände mit wss. A., unter Zusatz von $BaCl_2$, $Ba(OH)_2$, Na_2HPO_4, ausgeschüttelt wurden. In den klar filtrierten Extrakten wurde der durch Formol titrierbare Aminosäuren-N, nach Abzug des Ammoniak-N, bestimmt. Folgende Resultate werden erhalten. Sowohl im Serum, als in den Blutkörperchen findet sich mit Formol titrierbarer N, und zwar wenig im Serum, relativ viel in den Blutkörperchen. In den untersuchten kernfreien Blutkörperchen ist die Menge des durch Formol titrierbaren Aminosäuren-N um ungefähr die Hälfte geringer als in den kernhaltigen. Dagegen ist die Menge des Aminosäuren-N im Serum der Säugetiere und in dem des Truthahns die gleiche. (Biochem. Ztschr. **51.** 91—96. 16/5. [28/2.] Neapel. Physiol. Inst. d. Univ.) RIESSER.

Oskar Bail und **Hans Rotky**, *Gewinnung hämolytischer Flüssigkeiten außerhalb des Tierkörpers.* Aus Pferde- u. Meerschweinchenblutkörperchen, welche mit n. aktivem Menschenserum sensibilisiert sind, lassen sich durch Digestion in NaCl-Lsgg. hämolytisch wirkende Fll. gewinnen; die durch sie unter Zusatz von Komplement veranlaßte Hämolyse erwies sich als spezifisch. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. **17.** 566—75. 3/5. [11/3.] Prag. Hyg. Inst. d. Deutsch. Univ.) PROSKAUER.

Vittorio Scaffidi, *Über das Verhalten des Muskelkreatins bei der Ermüdung.* Bei Anwendung eines geeigneten Verf. (Extraktion des Muskelpreßsaftes mit k. A.) läßt sich nachweisen, daß *Kreatinin* im Muskel des Frosches und des Hundes präformiert nicht vorkommt, und daß es auch, wie Verss. am Frosch zeigen, nach Arbeitsleistung im Muskel nicht gefunden wird. Der *Kreatin*gehalt von Froschmuskeln, die durch Öffnungs- und Schließungsreize, sowie durch Tetanisierung Arbeit geleistet hatten, war mitunter vermindert, mitunter auch vermehrt, und die Ergebnisse verliefen im gleichen Sinne, gleichviel ob die normale Zirkulation erhalten war oder nicht. Die Geringfügigkeit der beobachteten Schwankungen in der Menge des Muskelkreatins nach Arbeitsleistung führen den Vf. zu der Annahme, daß eine Beeinflussung des Kreatingehaltes durch die Muskeltätigkeit nicht besteht. (Biochem. Ztschr. **50.** 402—17. 7/5. [4/3.] Buenos Aires. Lab. d. italien. Hospitals.) RIESSER.

André Mayer und **Georges Schaeffer**, *Lipocytische Koeffizienten und Durchtränkung der lebenden Zellen mit Wasser.* Ein Gewebe oder Gewebsstück imprägniert sich im W. proportional seinem lipocytischen Koeffizienten. Dies ließ sich einerseits an roten Blutkörperchen, andererseits an verschiedenen Organen verschiedener Tierarten feststellen. An den roten Blutkörperchen zeigte sich der Grad der Imbibition durch die Hämolysegeschwindigkeit. Die Hämolyse erfolgte bei den Blutkörperchen der verschiedenen Tiere in der Reihe: Hammel, Ochs, Pferd, Meerschweinchen, Kaninchen, Huhn in abnehmendem Grade. In dieselbe Reihenfolge ordnen sich die lipocytischen Koeffizienten dieser Erythrocyten (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **156.** 815; C. **1913.** I. 1441). Ebenso ist die Durchtränkung der verschiedenen Organe (Lunge, Niere, Leber, Muskel) um so intensiver, je größer der lipocytische Koeffizient ist, derart, daß das Prod. aus Imbi-

bitionswasser und reziprokem, lipocytischem Koeffizienten nahezu eine Konstante ergibt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **156**. 1253—55. [21/4.*].) GUGGENHEIM.

E. Salkowski, *Über die Wirkung der Antiseptica auf Toxine.* Vf. hat früher (Berl. klin. Wchschr. **1898**) gezeigt, daß die scheinbare Zerstörung von Diphtherietoxin durch autolysierende Leber auch durch die angewandten Antiseptica: Salicylaldehyd, Phenol, Formalin, allein bewirkt wird. Nachdem BERTOLINI kürzlich (Biochem. Ztschr. **48**. 448; C. **1913**. I. 1354) nachgewiesen hat, daß bei der Autolyse unter Toluolzusatz die hierbei sich bildende S. das Diphtherietoxin zerstört, könnte eine analoge Erklärung auch für die Verss. des Vfs. mit Salicylaldehyd und Formalin gelten. Für das Phenol kommt diese Erklärung allerdings nicht in Betracht. Vf. empfiehlt eine experimentelle Prüfung dieser Fragen. (Biochem. Ztschr. **50**. 483—85. 7/5. [4/4.].) RIESSER.

E. Friedberger, S. Mita und T. Kumagai, *Die Bildung eines akut wirkenden Giftes (Anaphylatoxin) aus Toxinen (Tetanus, Diphtherie, Schlangengiften).* Es gelingt, aus trockenem Tetanustoxin, Diphtherie- u. Cobragift durch Digerieren mit n. Meerschweinchenserum ein akut tödliches Anaphylatoxin zu erhalten. Für das Tetanusgift wird gezeigt, daß nur innerhalb gewisser Mengenverhältnisse ein Anaphylatoxin sich bildet; ein Überschuß des Tetanustoxins hemmt die Anaphylatoxinbildung. — Beim Cobragift tritt durch Digestion mit Komplement die bereits von DE WAELE beobachtete Beschleunigung der spezifischen Giftwrkg. zutage. Daneben wurde gefunden, daß, wie beim Tetanusgift, an sich unterschwellige Dosen durch Digestion mit Komplementserum zu akut toxischen werden.

Die Verss. mit Tetanustoxin haben gezeigt, daß als Muttersubstanz für das Anaphylatoxin nicht sekundäre Bakterienverunreinigungen in Frage kommen. Auch das Pepton des Nährbodens kann mit Rücksicht auf die Mengenverhältnisse nicht die Ausgangssubstanz des Giftes sein. In Anbetracht dessen, daß man durch Digerieren mit dem Komplement alle Übergänge von einer beschleunigten spezifischen Giftwrkg. bis zu der typischen akuten Anaphylatoxinwrkg. erhält, nehmen Vff. an, daß es die spezifischen Giftkomponenten sind, aus denen sich das Anaphylatoxin bildet. Eine endgültige Entscheidung ist aber nicht möglich, solange man keins der untersuchten Toxine chemisch rein darzustellen vermag.

Aus Toxin- und Antitoxingemischen entsteht unter gewissen Mengenverhältnissen bei intravenöser Injektion gleichfalls Anaphylatoxin, sowohl bei vorheriger Digestion mit Komplement, als auch unter gewissen Verhältnissen ohne diese. Es dürfte dies darauf beruhen, daß an den kleinen Toxin-Antitoxinkomplexen auch im Organismus schnell und leicht sich eine akut tödliche Giftdosis bilden kann, während dies bei Präziptaten aus atoxischem Eiweiß und Antieiweiß in der Regel nicht der Fall ist. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. **17**. 506 bis 538. 3/5. [10/2.] Berlin. Pharmakol. Inst. d. Univ. Abtlg. f. Immunitätsforch. u. experim. Therap.) PROSKAUER.

Pierre Thomas, *Nachweis und Bestimmung des Ammoniaks in der cephalorachitischen Flüssigkeit.* Die nach der früher (Bull. Soc. Chim. de France [4] **11**. 796; C. **1912**. II. 1397) angegebenen Methode ausgeführten Beststt. ergaben bei 2 menschlichen cephalorachitischen Fll. ein negatives Resultat, bei 2 weiteren, von Rückenmarkskranken stammenden Fll. Mengen von $^1/_{500000}$ und $^1/_{200000}$ NH_3, bei 2 cephalorachitischen Fll. von Hunden Mengen von je $^1/_{250000}$ NH_3, bei 3 derartigen Fll. von Pferden Mengen von $^1/_{500000}$, $^1/_{250000}$ und $^1/_{400000}$ NH_3, bei einer solchen Fl. von einem Ziegenbock eine Menge von $^1/_{200000}$ NH_3, während 3 derartige Fll. von Kühen frei von NH_3 waren. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **13**. 398—400. 20/4.) DÜSTERBEHN.

A. Bach, *Die oxydierenden und reduzierenden Enzyme und ihre Rolle im Atmungsprozeß.* (Vgl. Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] **32.** 27; C. **1911.** II. 1356.) Der Atmungsprozeß verläuft nach Ansicht des Vfs. nach denselben Gesetzen wie die langsame Oxydation. Um den freien O für die Oxydationsvorgänge benutzen zu können, produziert die Zelle ein besonderes Enzym, die Oxygenase, einen leicht oxydierbaren Stoff, welcher den molekularen O unter B. von Peroxyden fixiert. Um die oxydierende Wrkg. dieser Peroxyde zu beschleunigen, produziert die Zelle ein Enzym, die Peroxydase, welche auf die Peroxyde in analoger Weise wirkt wie Ferrosulfat auf H_2O_2. Diese Peroxyde verwandeln sich leicht durch Hydrolyse in H_2O_2. Das H_2O_2 könnte, indem es sich anhäuft, einen schädlichen Einfluß auf die empfindlichsten Teile des Protoplasmas ausüben, wenn nicht die Zelle ein besonderes Enzym, die Katalase, erzeugte, deren alleinige Tätigkeit darin besteht, das H_2O_2 mit der größten Schnelligkeit in W. und inaktiven O zu zerlegen. Die Katalase wirkt als Regulator des Atmungsprozesses. Für die Zwecke der hydrolytischen Oxydation endlich produziert die Zelle ein Enzym, die Perhydridase, welche nach Art der Metalle der Platingruppe die Oxydo-Reduktionsvorgänge beschleunigt. — Diese Erklärung des Atmungsprozesses weist indessen noch große Lücken auf. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] **35.** 240—62. 15/3.) DÜSTERBEHN.

Hermann Freund und **Fritz Marchand**, *Über die Beziehungen der Nebennieren zu Blutzucker und Wärmeregulation.* In Verss. an Kaninchen ließ sich feststellen, daß die Ausfallerscheinungen nach Verlust der Nebennieren mit einer schweren Störung der Wärmeregulation und mit einer Verminderung des Blutzuckers einhergehen. Die Störung der Körpertemp. weist darauf hin, daß vielleicht den Drüsen mit innerer Sekretion eine besondere Bedeutung für die Wärmeregulation zukommt. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **72.** 56—75. 24/4. Heidelberg. Med. Klinik.) GUGGENHEIM.

E. Wertheimer und **G. Battez**, *Über den Mechanismus der Speichelsekretion, hervorgerufen durch intravasale Injektion von Salzlösung.* Die von COHNHEIM und LICHTHEIM (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **69.** [1877] 106) beobachtete Zunahme der Speicheldrüsensekretion nach intravenöser Zufuhr von Salzlsgg., wurde von HAMBURGER (Osmotischer Druck u. Ionenlehre Bd. II [1904]. 432) als Reflexionsreiz angesprochen. Da nach den Verss. der Vff. der Sekretionsreiz durch iso- u. hypertonische Salzlsgg. (2500 ccm innerhalb 13 Min.) sowohl nach Cocainisierung, als auch nach Durchschneidung der Geschmacksnerven unterhalb des Ursprunges der Corda tympani ungeschwächt erfolgt, ist die Deutung HAMBURGERS nicht richtig. Die Wrkg. der Salzlsgg. ist jedoch eine nervöse, denn nach Durchschneidung der Sekretionsnerven oberhalb der Chorda tympani zeigt sich keine Sekretionswrkg. mehr. Wahrscheinlich ist die Sekretionswrkg. die Folge einer Reizung des Sekretionszentrums, welche durch den infolge der raschen Injektion erhöhten Blutdruck ausgelöst wird. Injiziert man langsam, so bleibt der Effekt auf die Speicheldrüsen aus. (C. r. d. l'Acad. des sciences **156.** 1250—52. [21/4.*].) GUGGENHEIM.

Fr. Auerbach und **H. Pick**, *Bemerkungen zur Pankreasverdauung.* Die Verss. der Vff. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt **43.** 155; C. **1913.** I. 444) haben ergeben, daß die Alkalität im Duodenum einer $H^{\cdot}$-Konzentration von etwa 10^{-8} Mol/l entspricht. Nach MICHAELIS und DAVIDSOHN (Biochem. Ztschr. **35.** 386; **36.** 281; C. **1911.** II. 1248. 1832) in Zusammenhang mit den Ergebnissen der Vff. fällt die Alkalität des Duodenuminhalts mit dem Optimum der peptolytischen Pankreaswrkg. ganz oder sehr nahe zusammen. Vff. werden von E. BAUR auf dessen Unterss. hingewiesen (Ztschr. f. angew. Ch. **22.** 97; C. **1909.** I. 955), wonach für

die Verseifung von Fetten durch Dauerpräparate von Rinder- u. Schweinepankreas das Optimum der Geschwindigkeit bei einer H'-Konzentration zwischen etwa $1 \cdot 10^{-6}$ und 10^{-8} liegt, also so, daß z. B. p-Nitrophenol noch nicht entfärbt und Phenolphthalein noch nicht gerötet wird. Die Bedingung, daß Phenolphthalein in der Verseifungsmasse noch nicht gerötet werden dürfe, entspricht den Verhältnissen in einer freie CO_2 enthaltenden Bicarbonatlsg. Es wäre daher bequemer gewesen, anstatt Na_2CO_3 das schwächer alkal. $NaHCO_3$ zur Neutralisation der Fettsäuren in die Verseifungsmasse einzutragen. — Vff. weisen ferner auf die Unterss. von DAVIDSOHN (Biochem. Ztschr. **45.** 284; C. **1912.** II. 1878) und RONA (Biochem. Ztschr. **33.** 413; C. **1911.** II. 702) hin. Das Gesamtergebnis der genannten Unterss. geht somit dahin, daß der Pankreassaft gerade diejenige sehr geringe Alkalität hat, bei der sowohl die peptolytische als die fettspaltende Wrkg. des Pankreasenzyms am günstigsten ist.

Die proteolytische Wrkg. des Pankreassaftes scheint in alkalischeren Medien am raschesten zu verlaufen (vgl. PALITZSCH u. WALBUM, Biochem. Ztschr. **47.** 1; C. **1913.** I. 307; WEINLAND, Ztschr. f. Biologie **45.** 292). Das läßt sich unter Berücksichtigung des Ergebnisses, das Vff. festgestellt haben, als eine neue Stütze für die bereits früher ausgesprochene Vermutung (cf. WEINLAND, l. c.) auffassen, daß die Eiweißauflsg. im Darm gegenüber der Spaltung der Peptone keine wesentliche Rolle mehr spielt, sich vielmehr hauptsächlich im Magen vollzieht u. nur in Ausnahmefällen den tryptischen Enzymen überlassen bleibt. (Biochem. Ztschr. **48.** 425—26. 11/2. [15/1.] Berlin.) PROSKAUER.

G. Lafon, *Über den Verbrauch der Fette im tierischen Organismus.* Durch vergleichende Fettbestst. im arteriellen und venösen Blut ließ sich feststellen, daß die Fette, wie die Glucose, während der Tätigkeit der Gewebe verbraucht werden. Speziell während der Muskelarbeit ließ sich ein erhöhter Fettumsatz nachweisen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **156.** 1248—50. 14/4. [21/4.*].) GUGGENHEIM.

Raffaele Paladino, *Untersuchungen über einige Veränderungen des Stoffwechsels bei Tieren nach Exstirpation der Schilddrüsen und der Parathyreoiden.* (Vgl. Biochem. Ztschr. **42.** 302; C. **1912.** II. 1132.) Die Entfernung der Schilddrüse und Parathyreoiden bei Hunden führt zu einer starken Vermehrung der Phosphorausscheidung; insbesondere ist die Menge der ausgeschiedenen Erdalkali- und Alkaliphosphate bis auf das Dreifache erhöht. Dagegen sinkt die Ca-Absonderung. Hinsichtlich des N besteht kein nennenswerter Unterschied gegenüber normalen Tieren. (Biochem. Ztschr. **50.** 497—507. 7/5. [24/3.] Neapel. Chem.-physiol. Inst. d. Univ.) RIESSER.

Raoul Bayeux, *Vergleichsweise Widerstandsfähigkeit des Hundes und Kaninchens gegenüber intravenösen Sauerstoffinjektionen.* Die Hunde sind gegen intravenöse Sauerstoffinjektionen weit widerstandsfähiger als die Kaninchen. Bezeichnet man mit V das Volumen an eingespritztem O (in ccm), mit P das Gewicht des Tieres (in g), so findet man die Menge O, welche von dem Tiere noch ertragen wird, bei Einspritzungen in die Schenkelvene beim Hund zu $V = P/3$, beim Kaninchen zu $V = P/80$, bei Einspritzungen in die Ohrvene beim Kaninchen zu $V = P/100$. Die Tiere, welche ein größeres Volumen O erhalten hatten, gingen im Laufe einer Stunde an Gasembolie in den Lungencapillaren zugrunde. (C. r. d. l'Acad. des sciences **156.** 1329—31. [28/4.*].) DÜSTERBEHN.

C. Oehme, *Über die Wirkungsweise des Histamins. Histamin = β-Imidazolyläthylaminchlorhydrat,* welches bei intravenöser Injektion in Dosen von 0,6 g pro kg

Kaninchen tödlich wirkt, wird in viel größeren Mengen vertragen, wenn die Zufuhr der Histaminlsg. sehr langsam erfolgt. Als Erklärung für diese Tatsache ist anzunehmen, 1. daß das Gift im Tempo der Injektion wieder ausgeschieden wird, 2. daß das Gift zerstört oder unschädlich gemacht wird, 3. daß die Giftwrkg. im Sinne der STRAUBschen Potentialgifte an ein bestimmtes Konzentrationsgefälle zwischen umgebendem Medium und dem Angriffspunkt gebunden ist. Da das Blut am überlebenden Uterus vor und nach einer Histamininfusion keinen Unterschied in der Kontraktionswrkg. zeigte, scheint es, daß das in die Blutbahn eingeführte Gift rasch wieder aus dem Kreislauf verschwindet. Die im Harn ausgeschiedenen, biologisch nachweisbaren Mengen von β-Imidazolyläthylamin sind aber so gering, daß von einer Entgiftung auf diesem Wege nicht die Rede sein kann. Am isolierten Uterus ließ sich nun zeigen, daß die Wrkg. des Histamins an das Konzentrationsgefälle gebunden ist, daß also das Histamin ein Potentialgift darstellt. Denn 1. kann man auch am isolierten Organ bei langsamer Giftzuleitung bis zu normalerweise tonussteigernden Dosen zufügen, ohne daß eine Wrkg. ausgeübt wird, 2. läßt sich in der RINGERschen Lsg. eine Zerstörung oder Speicherung des Giftes durch den Uterusmuskel nicht feststellen. Die Herst. des Konzentrationsgleichgewichtes ist ein reversibler Prozeß, das Gift tritt sehr rasch wieder aus dem Organ aus, wenn die Konzentration in der umspülenden Fl. abnimmt. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **72.** 76—96. 24/4. Göttingen. Med. Klin. u. Pharmakol. Inst.) GUGGENHEIM.

Maurice Arthus, *Experimentelle Untersuchungen über das Gift von Buthus quinquestriatus.* Das Gift dieses ägyptischen Skorpions bewirkt bei intravenöser Injektion am Kaninchen eine mehrere Minuten andauernde Blutdrucksteigerung bei gleichzeitiger Verlangsamung des Herzrhythmus. Letztere ist durch eine Vagusreizung bedingt; erstere ist peripherer Natur. Das *Skorpionengift* unterscheidet sich danach wesentlich vom *Schlangengift*, das eine Senkung des Blutdrucks ohne Herzwrkg. hervorruft. Zwischen diesen pharmakologisch verschiedenen Tiergiften finden sich Übergänge im pharmakodynamischen Wirkungsbild des Giftes einer kleinen Skorpionart, von Crotalus terrificus u. von Hühnerserum. (C. r. d. l'Acad. des sciences **156.** 1256—58. [20/4.*].) GUGGENHEIM.

Hermann Peters, *Das giftige Stierblut des Altertums.* Vf. legt dar, daß der Giftstoff in dem tödlich wirkenden Stierblut der Alten höchstwahrscheinlich KCN war. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **23.** 243—56. [3/4.*] Hannover-Kleefeld.) DÜST.

H. Dorlencourt, *Untersuchung über die Ausscheidung des einem frischen Tier injizierten Morphins durch den Harn.* Als Versuchstiere dienten Kaninchen, welche noch niemals Morphin erhalten hatten. Es ergab sich, daß bei den Tieren, welche pro kg 0,15 g Morphinchlorhydrat intramuskulär eingespritzt erhalten hatten, stets Morphin im Harn auftrat, jedoch nur in einer Menge von etwa 4% des injizierten Alkaloids. Das Morphin erschien im Harn als solches in freiem oder gebundenem Zustande. Eine Umwandlung des Alkaloids war nicht erfolgt; höchstens waren Spuren von Oxydimorphin nachzuweisen. Das Morphin erschien bereits nach einer Stunde im Harn. Das Maximum der Ausscheidung war zwischen der 2. und 4. Stunde erreicht. Nach 72 Stdn. war die Ausscheidung im allgemeinen beendigt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **156.** 1338—40. [28/4.*].) DÜSTERBEHN.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Charles Lepierre, *Ersatz des Zinks durch Uran bei der Kultur des Aspergillus niger.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **156.** 258. 409; C. **1913.** I. 948. 1125.)

Studiert wurde in der l. c. angegebenen Weise der vollständige Ersatz des Zn durch Uran und zugleich die Einw. des Urans in Ggw. von Zn im Anschluß an die Beobachtungen von STOKLASA (C. r. d. l'Acad. des sciences **156**. 153; C. **1913**. I. 821). Die Resultate waren folgende. I. Uran allein. Das Gewicht der Aspergilluskultur war normal, wenn die Uranmenge unter 1 : 5000 blieb. Bei Uranmengen von 1 : 1000 entwickelte sich die Pflanze nicht mehr. Das Maximum des Myceliumgewichtes wurde bei Uranmengen von 1 : 5000—1 : 10000000 erst im Laufe von 10—12 Tagen erreicht; es ist also wie beim Be eine Verzögerung der Entw. zu beobachten. Die Pflanze trieb Sporen, wenn die Uranmenge 1 : 10000 nicht überstieg. Mengen von 1 : 5000 verhinderten häufig die Sporenbildung, und die Kultur war schleimig, obgleich das Maximum des Myceliumgewichtes erreicht wurde. Das Uran wird durch den Aspergillus fixiert. — II. Uran und Zink. In den zinkhaltigen Nährlsgg., welche einen Zusatz von Uran erhalten hatten, entwickelte sich der Aspergillus niger nicht rascher als in den nur Zn enthaltenden Nährflüssigkeiten; es wurde im Gegenteil eine deutliche Verzögerung der Entw. in den Zn und U enthaltenden Lsgg. beobachtet. Die Assimilation wird also durch die Ggw. von Uran nicht beschleunigt. Die Sporenbildung trat normal ein, wenn die Uranmenge 1 : 5000—1 : 10000 nicht überstieg. Das Uran wird auch hier von der Pflanze fixiert.

Das Uran kann also das Zn in der RAULINschen Nährlsg. vollständig ersetzen; es spielt wie dieses bei der raschen Entw. des Aspergillus niger eine bemerkenswerte, wenn auch weniger intensive Rolle. (C. r. d. l'Acad. des sciences **156**. 1179—81. [14/4.*]; Bull. Soc. Chim. de France [4] **13**. 491—93. 20/5.) DÜSTERB.

F. Löhnis und Grant Lochhead, *Über Cellulosezersetzung.* Vorläufige Mitteilung. Die KELLERMANsche Methode (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **34**. 485; C. **1912**. II. 856) der Isolierung der Cellulosegärer gibt mit einigen Abänderungen befriedigende Resultate. Zur Vereinfachung des Isolierungsverf. setzen Vff. statt der umständlich darzustellenden 1%ig. Celluloseaufschwemmung $^1/_2$ oder $^1/_3$% der käuflichen chemisch reinen Cellulose dem Agar direkt zu. Der Agar wird nach dem KELLERMANschen Rezept bereitet, nur wird als N-Quelle $NaNO_3$ statt $(NH_4)_2SO_4$ genommen. Die Größe der Bakterienkolonien bei dieser Anordnung war im Vergleich zur Ausdehnung der Aufhellungszone verschwindend gering. Die Verbesserung des Anhäufungsverf. besteht darin, daß Vff. die Lsg. wechseln, sobald sie deutlich getrübt ist. Die Grundlsg. besteht aus 100 dest. W., 0,02 K_2HPO_4, 0,2 Thomasmehl, 0,01 $MgSO_4$, 0,001 NaCl; die Lsg. gab mitunter in ursprünglicher Form bei schwach alkal. Beschaffenheit gute Resultate; in anderen Fällen wirkte dagegen die Neutralisation mit HCl oder Milchsäure günstiger. Von N-Quellen wirkte teils 0,1% Fleischextrakt, teils 0,05% Asparagin, bezw. 0,5% KNO_3 günstig. Die zu $^1/_3$ gefüllten, mit je einem Papierstreifen versehenen Reagensgläser wurden mit Erde oder Dünger geimpft u. bei 38° aufbewahrt. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **37**. 490—92. 22/5. [März.] Leipzig. Bakteriol. Lab. d. Landw. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

Karl Rotky, *Über die Spezifität der von sensibilisierten Bakterien abgesprengten bakteriolytischen Immunkörper.* Von Cholera und choleraähnlichen Vibrionen, die in n. Rinderserum sensibilisiert wurden, lassen sich durch Absprengung in physiologischer NaCl-Lsg. u. verd. Meerschweinchenserum Extrakte herstellen, die unter Zusatz von Komplement bakteriolytisch wirksam sind. Die Wirkungsweise derartiger Extrakte ist eine spezifische; die Spezifität ist zwar nicht absolut, aber derjenigen von Immunserum völlig analog. Die von BAIL u. dem Vf. als „künstliche Immunsera" bezeichneten Extrakte mit aktivem Rinderserum zeigen nicht bloß

eine um das Vielfache erhöhte Wirksamkeit für die Bakterienart, mit der sie hergestellt wurden, sie sind vielmehr auch so spezifisch, daß sie auf heterologe Bakterien im wesentlichen viel schwächer als das Rinderserum selbst wirken. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 17. 555—65. 3/5. [11/3.] Prag. Hyg. Inst. d. Deutsch. Univ.) PROSKAUER.

G. Kita, *Einige japanische Schimmelpilze.* Vf. beschreibt eine neue Aspergillusgattung, den *Aspergillus tamarii* nov. spec., der im Tamari, einer Art Sojasauce (ohne Weizen bereitet) gefunden wurde. Die wichtigste Pilzart des Tamarikoji ist der Asperg. oryzae; jedoch erweist sich der neue Pilz bei der Herst. des erwähnten Koji als sehr nützlich. Als C-Quellen für die Ernährung des Pilzes sind die Kohlenhydrate bei Gegenwart von CH_3OH ungeeignet und bei Gegenwart von A. nicht so günstig, wie Kohlenhydrate allein; als N-Quelle ist das Asparagin u. KNO_3 zusammen mit Maltose als C-Quelle günstig. Ein Enzympräparat wurde aus Reiskoji in der üblichen Weise bereitet und die Ggw. von Amylase, Invertase, Maltase, Katalase und Peroxydase festgestellt; es löst auch Gelatine und Bohnenmehl ziemlich schnell. Vf. hat vergleichende Verss. mit anderen weißen Aspergillusarten angestellt, besonders hinsichtlich der enzymatischen Eigenschaften. Asperg. candidus zeigte die stärkste diastatische Wrkg., dagegen war beim Asperg. tamarii die Gelatineverflüssigungskraft am stärksten; letztere verhält sich verschieden, je nach den gewählten Nährstoffen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 37. 433—52. 22/5. Tokio. Techn. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Gustave Hinard, *Veränderung von mit Bichromat konservierter Milch.* Vf. berichtet über seine Verss. betreffend der Veränderungen, die eine mit Bichromat (1 : 1000) konservierte Milch im Laufe längerer Aufbewahrung erleidet. Nachstehend die ermittelten Werte.

Dauer der Konservierung (Tage)	Extrakt ‰	Fett			Fettfreies Extrakt ‰	Milchzucker %	Casein		Säuregehalt als Milchsäure
		nach ADAM ‰	durch Extraktion ‰	Mittel ‰			durch Koagulat. ‰	durch Differenz ‰	
0	121,7	32,9	32,9	32,0	88,8	46,5	31,3	35,4	2,3
21	120,6	31,3	31,3	31,3	89,3	47,2	26,4	35,2	3,3
41	119,6	31,3	31,0	31,1	88,5	46,4	25,5	35,2	4,3
67	120,5	33,5	33,7	33,6	86,9	49,5	25,5	30,5	4,3
72	117,7	32,3	32,6	32,4	85,3	47,5	27,7	30,9	4,8
72	116,9	32,7	32,9	32,8	84,1	45,6	26,6	31,6	4,8
104	117,7	33,5	33,8	33,6	84,1	55,7	26,8	21,5	4,7
132	114,1	30,9	30,8	30,8	83,3	51,4	26,8	25,0	5,2
182	111,7	31,5	32,6	32,0	79,7	32,8	25,2	40,0	6,6

Aus der Tabelle ergibt sich folgendes: Der Extraktgehalt geht konstant zurück, ebenso der fettfreie Extrakt. Der Gehalt an Milchzucker bleibt zunächst ziemlich konstant, fällt aber endlich rapide. Das koagulierbare Casein geht am schnellsten zurück, während die Säure langsam ansteigt. (Ann. des Falsifications 6. 233—37. April.) GRIMME.

Otto Rahn, *Versuch einer Bakteriologie der Nahrungsmittel auf physiologischer Grundlage.* In den bisherigen Zusammenstellungen über dieses Gebiet vermißt man

die einheitliche Behandlung des Stoffes vom bakteriologischen Standpunkte. Eine Nahrungsmittelbakteriologie, die auf der Beziehung der chemischen Zus. zu dem Typus der Zers. basiert, ist nicht nur möglich, sondern auch vorteilhaft. Vf. führt dieses Prinzip in der vorliegenden Abhandlung systematisch durch und erörtert dasselbe. Ein solches System bedingt eine zum Teil recht verschiedene Gruppierung der Nahrungsmittel; Milch, Mehl u. Gemüse gehören z. B. zusammen, während saure Milch und Obst eine Gruppe bilden. Es wird an einzelnen Beispielen dargelegt, wie man durch Auswahl der Mittel die Baktorienflora beeinflussen kann. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **37**. 492—97. 22/5. Illinois. Bakter. Lab.)
PROSKAUER.

E. Kayser, *Beitrag zur Kenntnis des zähflüssigen Bieres.* Vf. isolierte aus einem zähe gewordenen Bier der Normandie eine fakultativ anaerobe, leicht kultivierbare Mikrobe, welche die Form von Monaden, Diaden und Tetraden bevorzugt; ihre Größe beträgt nach allen Richtungen 1,7 μ, ihr Temperaturoptimum bewegt sich zwischen 25 und 28°. Die Mikrobe bildet kleine, gelblichweiße Kolonien und läßt sich nach ZIEHL und GRAM färben. Saccharose, Maltose, Glucose, Lävulose, Galaktose, Arabinose, Dextrin u. Mannit werden von der Mikrobe angegriffen; die beste N-Nahrung für letztere ist Asparagin u. Pepton. Neutrale oder schwach alkal. Moste werden bevorzugt; 1% Milchsäure stört, ein Zusatz von $CaSO_4$ oder $CaCO_3$ begünstigt die Entw. der Mikrobe. Die Ggw. von aeroben Mikroben wirkt gleichfalls günstig. Mengen von 256 und 356 g Hopfen pro hl hindern das Zähewerden der 3% A. enthaltenden Fll. nicht; A. wird in Mengen bis zu 6% von der Mikrobe vertragen. Letztere scheidet Maltase aus. Der Zucker wird von der Mikrobe fast ausschließlich in i-Milchsäure und flüchtige SS. verwandelt.

Ein Vergleich dieser Mikrobe mit denjenigen des zähe gewordenen Weines u. Äpfelmostes (C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 740; **152**. 1422; C. **1910**. I. 49; **1911**. II. 226) in maltose-, saccharose-, glucose- und lävulosehaltigen Nährlsgg. ergab folgendes. Alle Fll., mit Ausnahme der lävulosehaltigen Nährlsg. der Biermikrobe, wurden zähe. Die letztere Mikrobe rief in allen Fll. das höchste Verhältnis von flüchtiger zu fixer Acidität hervor. Alle Mikroben bildeten mit den 4 Zuckern A., ausgenommen die Biermikrobe, welche nur in der lävulosehaltigen Nährlsg. A. erzeugte. Alle Mikroben, mit Ausnahme der Biermikrobe, bildeten Mannit auf Kosten der Lävulose. (C. r. d. l'Acad. des sciences **156**. 1266—68. [21/4.*].)
DÜSTERBEHN.

R. Marcille, *Beobachtungen über die Zusammensetzung tunesischer Weine.* 1. HALPHENsche und BLAREZsche Regel: Infolge klimatischer und physiologischer Einflüsse zeigen die tunesischen Weine eine ganz andere Zus. wie die französischen, so daß für sie obige Regeln keine Gültigkeit haben. Vf. fordert die Festsetzung einer Mindestgrenze für die nicht flüchtige S. — 2. Weinsäure: Freie Weinsäure war in keinem der untersuchten Weine nachweisbar. — 3. Drehung: Die Hauptzahl der untersuchten Weine war rechtsdrehend. (Ann. des Falsifications **6**. 218—27. April. Tunis. Staatl. Lab. für landwirtschaftl. u. industrielle Chemie.)
GRIMME.

G. Halphen, *Säure- und Alkoholgehalt der Weine.* Eine Zusammenstellung der neueren Arbeiten über die Gesetzmäßigkeiten im Verhältnis Säure : Alkohol u. ihre Anwendung zwecks Nachweis von Wässerung. (Ann. des Falsifications **6**. 229—33. April.)
GRIMME.

E. Voisenet, *Neue Untersuchungen über eine Mikrobe der bitteren Weine.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **153**. 363; C. **1911**. II. 1052.) Die l. c. erwähnte, vom Vf. jetzt *Bacillus amaracrylus* genannte Mikrobe, welche vor 15 Monaten in sterili-

sierte, natürliche, bezw. von einem Teil ihres A. befreite Weine eingesät worden war, entwickelte sich in mehreren dieser Weine, zum Teil sogar ziemlich rasch, u. zeigte hier die morphologischen Eigenschaften der Mikrobe der bitteren Weine. Alle diese Weine, in denen sich die Mikrobe entwickelt hatte, enthielten Acrolein; die Acidität hatte zugenommen, der Farbstoff war teilweise verändert u. gefällt worden, u. gewisse Weine hatten einen mehr oder weniger ausgeprägt bitteren Geschmack angenommen. Glycerin wird von der Mikrobe teilweise in Acrolein verwandelt; außerdem beobachtet man CO_2, H, A., Ameisensäure, Essigsäure, Acrylsäure, Caprylsäure (?), Milch- und Bernsteinsäure. Mannit u. die Zucker werden von der Mikrobe rasch verbraucht; auf Dextrin wirkt die Mikrobe nur wenig ein, Erythrit, Dulcit und Stärke werden nicht angegriffen. Die Vergärung der Zucker, wie Saccharose, Lactose, Maltose, Glucose, Lävulose, Galaktose, ist in Ggw. von $CaCO_3$ eine vollständige; die Saccharosen werden anscheinend durch die Mikrobe nicht vorher gespalten, wenigstens reduzierten die Rohrzuckerlsgg. während der Gärung niemals FEHLINGsche Lsg. Unter den Umwandlungsprodd. des Mannits und der Zucker fanden sich diejenigen des Glycerins, mit Ausnahme des Acroleins u. seiner Derivate. (C. r. d. l'Acad. des sciences **156**. 1181—82. [14/4.*].) DÜSTERBEHN.

E. Voisenet, *Verbraucht die Mikrobe der Bitterkeit der Weine den Weinstein?* (Vgl. vorsteh. Ref.) Kulturverss. mit dem l. c. erwähnten Bacillus amaracrylus in glucose- oder maltosehaltigem Hefewasser, in rein mineralischer u. peptonhaltiger LAURENTscher Nährlsg., die sämtlich einen Zusatz von 1 und 2 g Weinstein pro l erhielten, ergaben, daß diese Mikrobe, welche die Zucker und das Glycerin verbraucht, Weinsäure und deren Salze unter den gewählten Versuchsbedingungen als Nahrungsmittel ablehnt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **156**. 1410—12. [5/5.*].) DÜSTERBEHN.

H. Bauer und **R. Engler**, *Über das Vorkommen von Methylalkohol in Obstweinen.* Bezugnehmend auf eine ältere Mitteilung von WOLFF (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 1323; C. **1901**. I. 1294) über einen normalen Gehalt von Methylalkohol in vergorenen Fruchtsäften berichten die Vff. über ihre Verss. mit Johannisbeerwein. Die Verss. wurden ausgeführt mit 2 Proben Wein, von denen die erste ohne Zucker, die zweite mit Zucker vergoren war. In dem nach näher beschriebenen Verf. konz., alkoh. Destillate wurde der Nachweis von Methylalkohol nach WIRTHLE wie folgt geführt: Versetzen von 1 ccm Destillat mit 4 ccm verd. H_2SO_4 u. unter Kühlen 1 g gepulvertes $KMnO_4$ nach und nach eintragen. Nach dem Filtrieren durch ein trockenes Faltenfilter bis zur Entfärbung vorsichtig erwärmen, mit 5 ccm konz. H_2SO_4 mischen und einige Tropfen der Fl. auf einem Uhrglase auf weißer Unterlage mit einem Körnchen Morphinchlorhydrat versetzen. Bei Anwesenheit von Methylalkohol tritt eine deutliche Violettfärbung ein. Es gelang so der Nachweis von Spuren Methylalkohol in dem ohne Zucker hergestellten Weine, während der mit Zucker vergorene Wein frei von Methylalkohol war. Dasselbe Ergebnis lieferte auch die Prüfung der Destillate nach BARDY (überführen in das Jodid, Einw. derselben auf Anilin und Oxydation). Der Gehalt an Methylalkohol ist so gering, daß er für die nahrungsmittelchemische Praxis nicht in Betracht kommt. Ein ebenfalls geprüfter Kunstmost erwies sich frei von Methylalkohol. (Pharm. Zentralhalle **54**. 445—47. 1/5. Stuttgart. Lab. f. reine u. pharm. Chem. d. techn. Hochschule.) GRIMME.

W. Henneberg, *Die Verwendung von Milchsäurebakterien zur Haltbarmachung von Nahrungs- und Genußmitteln.* Ausführlicher Bericht über die in vielen Fällen angewandte Säuerung verschiedener Nahrungsmittel pflanzlichen Ursprungs, wie

Weißkohl, Gurken, Futtermittel usw., mit Hilfe der Milchsäuregärung. (Dtsch. Essigind. **17**. 193—95. 2/5. 206—8. 9/5. Inst. für Gärungsgewerbe. Berlin.) SCHÖNFELD.

E. Perrot, *Beobachtungen über die Bereitung des Kakaos.* Nach den Erfahrungen des Vfs. läßt sich die gegenwärtig gebräuchliche Methode ohne Zweifel dadurch vorteilhaft abändern, daß man die frischen Früchte einige Stdn. in einer 45—50° w., 1%ig. Sodalsg. macerieren läßt, dieselben in W. einem mechanischen Bürsteprozeß unterwirft, wodurch sie von ihrem Fruchtfleisch befreit werden und die Samen sodann in geeigneten Kammern langsam trocknet, wobei sich die enzymatischen Veränderungen ohne weitere Störungen vollziehen. Noch besser ist es jedoch, die frischen Früchte an Ort und Stelle durch Wasserdampf zu sterilisieren. Nach mechanischer Entfernung der Pulpa u. dem Trocknen zeigen die Samen die ursprüngliche violette Farbe. Diese sterilisierten und gepulverten Samen können dann durch geeignete Behandlung dem gewünschten enzymatischen Umwandlungsprozeß unterworfen werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **156**. 1394—96. [5/5.*].) DÜSTERBEHN.

E. M. Holmes, *Süßer oder nicht scharfer Cayennepfeffer.* Vf. führt den Nachweis, daß die Stammpflanze des spanischen süßen Cayennepfeffers Capsicum annuum, var. grossum, des ungarischen Capsicum annuum, var. Szegedinense ist. (Pharmaceutical Journ. [4] **36**. 626—27. 3/5. London. Museum der Pharm. Society.) GRIMME.

M. Kondo, *Anatomische Untersuchungen über japanische Coniferensamen und Verwandte* (Vf., Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **25**. 1; C. **1913**. I. 730). Eingehende morphologische u. anatomische Beschreibung der Samen von 10 japanischen Coniferenarten und zum Vergleich von 5 anderen Arten. Von diesen Samen sind diejenigen des echten Ginkgobaumes (Ginkgo biloba L.) eßbar, auch liefern sie gutes Öl; gewisse Zellen der Samenschalen enthalten oft große Krystalldrusen von *Calciumoxalat.* Das Nährgewebe der Cotyledonen ist mit *Stärkekörnern* angefüllt, *Protein* ist ganz wenig vorhanden. Das Nährgewebe der Samen der übrigen untersuchten Coniferen [Taxus cuspidata Sieb. et Zucc.; Abies firma Sieb. et Zucc. (japanische Weißtanne); Larix leptolepsis Murr. (dünnschuppige oder japanische Lärche); Pinus densiflora Sieb. et Zucc. (dichtblütige oder japanische Rotkiefer); Pinus Thunbergii Parl. (japanische Schwarzkiefer); Sciadopitys verdicillata S. et Z. (japanische Schirmtanne); Cryptomeria japonica Don. (japanische Cryptomeria); Biota orientalis Endl. (Thuja orientalis L., morgenländischer Lebensbaum); Chamaecyparis obtusa Sieb. et Zucc. (Sonnencypresse, Hinokilebensbaumcypresse); ferner: Taxus baccata L. (gemeiner Eibenbaum); Abies Nordmanniana Lk.; Larix europaea Dc. (gemeine Lärche); Chamaecyparis Lawsoniana Parl.] enthält *Fett* und *Protein*; nur die Samen von Abies Nordmanniana Lk. enthalten daneben noch *Stärke.* Die Samen einer anderen japanischen Conifere (Chamaecyparis pisifera Sieb et Zucc.) waren sämtlich taub; es konnte folglich das Nährgewebe nicht untersucht werden. (Landw. Vers.-Stat. **81**. 443—68. 30/4.) RÜHLE.

Medizinische Chemie.

Ivar Bang und **Thor Stenström**, *Asphyxie und Blutzucker.* Mit Hilfe der Mikromethode der Blutzuckerbest. von BANG haben Vff. den Zuckergehalt des Blutes bei Asphyxien verschiedenen Ursprungs gemessen. Die Verss. sind an Kaninchen angestellt, die mit Curare, Kobragift, CO_2 oder CO vergiftet oder durch

H-Zufuhr oder Tracheakompression asphyktisch gemacht wurden. Die Ergebnisse dieser Verss. führen zu folgenden, von den Resultaten früherer Autoren vielfach abweichenden Schlußfolgerungen. Eine asphyktische Hyperglykämie kann zwar vorkommen; sie ist indessen stets gering und nicht zu vergleichen mit der Hyperglykämie nach Adrenalininjektion oder beim Zuckerstich. Daß die in letzterem Fall eintretende starke Zuckervermehrung im Blut, wie einige Vff. glauben, durch die begleitende Asphyxie bedingt sei, ist also auszuschließen. Die asphyktische Hyperglykämie hat nichts mit der CO_2-Vergiftung zu tun, denn eine solche kann ohne Hyperglykämie, und eine Hyperglykämie kann ohne CO_2-Anhäufung im Blut verlaufen. Eine Asphyxie führt nur dann zu Hyperglykämie, wenn es sich um eine akute, forcierte Vergiftung handelt. Eine langsam fortschreitende, mit Asphyxie verlaufende Vergiftung führt nicht zu Hyperglykämie, selbst wenn sie den Tod des Tieres bedingt. Bei der akuten Asphyxie ist die Zuckerbildung eine Folge der Erregung des Nervensystems, sie verläuft daher parallel mit den asphyktischen Konvulsionen nervösen Ursprungs. Konvulsionen allein, wie überhaupt wahrscheinlich jede Muskelarbeit, bedingen keine Hyperglykämie. Die Hyperglykämie bei der Strychninvergiftung ist unabhängig vom Auftreten der Krämpfe. Aus alledem ergibt sich, daß die Hyperglykämie bei Menschen in mit Asphyxie verbundenen Krankheiten eher durch die Intoxikation als durch die Asphyxie bedingt ist. (Biochem. Ztschr. **50**. 437—50. 7/5. [30/3.] Lund. Medizin.-chem. Inst. d. Univ.) RIESSER.

Albert Robin, *Über den Umsatz der Harnchloride bei den Krebskranken.* Untersucht man den Cl- und N-Umsatz der Krebskranken, so lassen sich drei Gruppen aufstellen; in der 1. sind die Werte nahezu normal, der Krebs ist lokalisiert, und der Verlauf der Krankheit langsam; in der 2. sind die Chlorwerte sehr niedrig, die N-Werte nahezu normal, die Patienten ernähren sich schlecht oder nicht und leben von ihrem eigenen Eiweiß. In der 3. Gruppe sind sowohl die N-Werte als die Cl-Werte niedrig, die Kranken zers. in spärlicher Weise ihre Körpersubstanzen. Als Palliativtherapie ergibt sich für die ersten beiden Gruppen eine möglichst intensive Ernährung, unterstützt durch Aperitiva u. Medikation von Chinin- und Arsenikalien. (C. r. d. l'Acad. des sciences **156**. 1262—63. [21/4.*].) GUGGENHEIM.

Ebren, *Bemerkungen über die Natur von Harnproteinen in einem Fall von syphilitischer Nephritis.* Best. des Globulins u. Albumins in einem Nephritikerharn. (Journ. Pharm. et Chim. [7] **7**. 389—92. 16/4.) GUGGENHEIM.

Oechsner de Coninck, *Vorkommen von Propionsäure in den Ausscheidungen der Rheumatismuskranken.* Gewisse Rheumatismuskranke scheiden, in der Regel gegen das Ende eines Anfalles, im Harn Propionsäure aus. Auch in der Absonderungsfl. von Hautauschlägen der Rheumatismuskranken fand Vf. die genannte Säure. (C. r. d. l'Acad. des sciences **156**. 1272. [21/4.*].) DÜSTERBEHN.

Debuchy, *Beitrag zur Kenntnis des Catguts. — Silbernitrathaltige Catguts. — Jodhaltige Catguts.* Catgut läßt sich, ohne brüchig, bezw. sonst unbrauchbar zu werden, entweder durch $AgNO_3$ oder durch Jod sterilisieren. Man legt das Catgut 14 Tage lang in eine 2%ig. wss. $AgNO_3$-Lsg. wäscht es mit Kochsalzlsg., entfernt den Überschuß an letzterer durch Waschen mit sterilem W., legt es 2 Tage lang in eine 25%ig. Lsg. von Zimtöl, wäscht es und bewahrt es in sterilem, glycerinhaltigem A. auf. Oder man legt das zuvor entfettete u. gereinigte Catgut 1 Stde. in steriles W., darauf, je nach seinem Durchmesser, 2—24 Stdn. in eine 10%ig. Lsg. von Jod in Aceton, wäscht es mit reinem Aceton und bewahrt es in sterilem, glycerinhaltigem A. auf. (Journ. Pharm et Chim. [7] **7**. 431—38. 1/5.) DÜSTERBEHN.

Pharmazeutische Chemie.

R. Wasicky, *Bemerkungen zur biologischen Prüfung der Arzneimittel.* Hinweis auf den Wert der biologischen Methoden und deren Bedeutung für die Prüfung der Arzneimittel. (Ztschr. Allg. Österr. Apoth.-Ver. **51.** 189—90. 12/4. Wien. Pharmakogn. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Franz Wratschko, *Über die Verwendung von physikalischen Konstanten zur Wertbestimmung von Arzneimitteln.* Vf. bespricht ausführlich die Unzulänglichkeit und Umständlichkeit der gegenwärtigen Prüfungsvorschriften für Arzneimittel und empfiehlt zu ihrer Vervollständigung und eventuellen Ersatz den Gebrauch physikalischer Konstanten. In Betracht kommen dabei folgende: A) Hauptkonstanten: 1. D. — 2. Refraktion u. Dispersion. — 3. Kp. — 4. Rotation (optisches Drehungsvermögen). — 5. Absorption des Lichtes (Spektralanalyse). — B) Nebenkonstanten: 1. Capillaritätskonstante (Oberflächenspannung). — 2. Reibungskonstante (Zähigkeit). — 3. Löslichkeit. — 4. Elektrische Leitfähigkeit (D.E.). — 5. Ausdehnungskoeffizient. — 6. Spezifische Wärme. — 7. Extinktionskoeffizient. — Abgesehen von physiologischen und rein chemischen Beststs. kommen zur Unters. eines galenischen Mittels rationeller Weise vor allem die D. und die Refraktion und Dispersion in Betracht. (Ztschr. Allg. Österr. Apoth.-Ver. **51.** 213—15. 26/4. Wien. Pharmakognost. Inst. d. Univ.) GRIMME.

Fr. Schwikkard, *Über Fluidextrakte.* Vf. berichtet über Unterss. von 13 verschiedenen Fluidextrakten und gibt Mittelwerte an für den Gehalt an Trockensubstanz und Asche, sowie für die D. (Pharmaz. Ztg. **58.** 368—69. 7/5. Goslar a. Harz.) GRIMME.

C. Mannich und **L. Schwedes**, *Nervin.* Das von AD. HATT & SOHN, Gailingen (Baden) u. Dörflingen (Schweiz) vertriebene Mittel besteht aus einer durch Chlorophyll grün gefärbten Lsg. von 4—5% Campher in denaturiertem A. (Apoth.-Ztg. **28.** 295. 23/4. Göttingen. Pharm. Lab. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

C. Mannich und **L. Schwedes**, *Ferrlecit.* Das von A. NATTERMANN & Co., Cöln, vertriebene Eisenpräparat enthielt pro 465 g 0,832 58 g Fe und 0,4687 g Ovolecithin. Das Fe dürfte als Eisenzucker zugegen sein. 100 ccm enthielten 11,47 g A. und 21,40 g größtenteils aus Rohrzucker bestehendes Extrakt. Das Präparat ist mit Orangentinktur aromatisiert. (Apoth.-Ztg. **28.** 329—30. 7/5. Göttingen. Pharm. Lab. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

C. Mannich und **R. C. Schaefer**, *Kephaldoltabletten.* Diese Tabletten enthalten in Übereinstimmung mit den Angaben von ZERNIK (Apoth.-Ztg. **23.** 506; C. **1908.** II. 536) ca. 50% freies Phenacetin, ferner Salicylsäure, Chinin und Citronensäure. Die SS. sind zum Teil an Na gebunden. (Apoth.-Ztg. **28.** 295. 23/4. Göttingen. Pharm. Lab. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

C. Mannich und **R. C. Schaefer**, *Rheumastack.* Das von G. STACKEMANN, Elmshorn bei Kiel, in den Handel gebrachte äußerliche Mittel gegen Rheumatismus dürfte eine Mischung aus 5 g A., 20 g Fichtennadelextrakt, 30 g Ammoniakfl. und 45 g W. sein. Das Mittel ist falsch deklariert. (Apoth.-Ztg. **28.** 322. 3/5. Göttingen. Pharm. Lab. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

L. Schwedes, *Simi.* Dieses Hautcosmeticum besteht aus einer 4%ig. Lsg. von Borsäure in parfümiertem A. (Apoth.-Ztg. 28. 296. 23/4. Göttingen. Pharm. Lab. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

L. Schwedes, *Fleurs d'Oxzoin. — Auxolin. — Livola de composée.* Das erste dieser Präparate, ein Mittel zur Hautpflege, und das letzte, ein Mittel zur Haarpflege, werden von der Firma To-Kalon Mig. Co., Ltd., London, das mittlere, ein Haarwasser, von F. WOLFF & SOHN in Karlsruhe, vertrieben. *Fleurs d'Oxzolin* ist eine glycerinhaltige Anreibung von ZnO mit Rosenwasser, bestehend etwa aus 12—13 g ZnO, 7,5 g Glycerin und Rosenwasser ad 50 g. — *Auxolin* besteht aus einer Lsg. von ca. 0,75% Kaliseife und 3% Ricinusöl in 60%ig., parfümiertem A. *Livola de composée* enthält pro 100 ccm ca. 0,4 g Salicylsäure, 6,5 g Glycerin und 16,8 g A., sowie etwas braune Extraktivstoffe und Parfüm. (Apoth.-Ztg. 28. 322 bis 323. 3/5. 330. 7/5. Göttingen. Pharm. Lab. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

E. Tedesko, *Über ein der Verfälschung verdächtiges Menthol.* Vf. berichtet über 2 Proben von Menthol, die offenbar stereoisomere Menthole enthielten, wie sie durch Reduktion des Menthons und Pulegons gewonnen werden. F. der einen Probe 37—38°, der anderen Probe 36,5—38°, $[\alpha]_D^{18,5} = -42,10°$, bezw. $-46,38°$ (in 20%ig. absol.-alkoh. Lsg.), Mentholgehalt 96,5%. (Apoth.-Ztg. 28. 312—13. 30/4. Leipzig. Lab. von EDUARD BÜTTNER.) DÜSTERBEHN.

Agrikulturchemie.

H. Minssen, *Beiträge zur Kenntnis typischer Torfarten.* Vorläufige Mitteilung. Die Unterss., zu denen typische Torfarten, sowie einige torfbildende Pflanzen benutzt wurden, erstreckten sich hauptsächlich auf Best. des Gehaltes an Asche, Kalk, N, auf Ermittlung der calorimetrisch bestimmten Verbrennungswärme (hierüber vgl. Mitteilungen des Vereins zur Förderung der Moorkultur im Deutschen Reiche; C. 1908. I. 1744), Best. der mit A., Ä., PAe. zu erhaltenden Extraktmengen und auf Verkokungsverss. mit einigen Torfproben. Von den Ergebnissen der Arbeit seien folgende hervorgehoben: Die chemische Zus. der Torfarten ist sehr verschieden und wird in erster Linie von den Pflanzenarten bedingt, aus denen sie hervorgegangen sind. Diese Verschiedenheit äußert sich sowohl in der Zus. ihrer mineralischen, wie ihrer organischen Bestandteile. Das Verhältnis CaO : MgO ist in den verschiedenen Torfarten gewöhnlich ein sehr weites. Nur in den kalkärmsten Torfarten stehen Kalk- und Magnesiagehalt sich recht nahe, unter Umständen kann hier die Magnesia den Kalk an Menge überragen. Die ll. Alkalien sind in allen Torfarten nur in recht geringen Mengen vorhanden. Bei höherem Gehalt bestimmter Torfe an K_2O ist dieses fast stets auf größere Beimengungen von Ton zurückzuführen. Von den übrigen Elementen kommt in erheblicheren Mengen nur noch Fe, sowie S vor. Letzterer findet sich in den aschenärmsten (hochmoorartigen) Torfen anscheinend vorwiegend als organischer S, in den aschenreicheren, daneben in größeren Mengen als FeS_2, bisweilen auch als FeS, $FeSO_4$ u. als freie H_2SO_4. Phosphorsäure war nur in den seltensten Fällen in etwas größeren Mengen vorhanden. — Die untersuchten lebenden, torfbildenden Pflanzen sind sämtlich verhältnismäßig reich an K_2O, sie übertreffen aber auch im Phosphorsäuregehalt weit die Torfe, die sich aus ihnen bilden. Bestimmte Moore zeigen in ihrem Kalkgehalt sehr große Unterschiede, die wahrscheinlich durch den verschieden großen Kalkgehalt des Bodens, auf dem sie gewachsen sind, verursacht wurden.

Bei Extraktionen von Torfen empfiehlt es sich, die zu untersuchende Substanz nur in staubfein zerkleinertem Zustande zu benutzen, sie gleichmäßig mit reinem Sand zu verrühren und die Extraktion möglichst lange (10 Stdn.) durchzuführen. Aus Torf und lebenden Pflanzen liefert A. die höchsten Extraktmengen, Ä. löst weniger, PAe. noch weniger aus ihnen. Niedrig sd. PAe. entzieht diesen Substanzen weniger Extrakt als höher siedender. Die mit den verschiedenen Lösungsmitteln erhaltenen Extrakte sind nicht einheitlicher Natur und nicht von gleicher Zus. Sie sind verschieden, je nach dem benutzten Extraktionsmittel und der untersuchten Pflanzen- und Torfart. Bei den Torfarten spielt in dieser Hinsicht auch ihr jeweiliger Zersetzungszustand mit. Alle diese Extrakte bestehen größtenteils aus C und H, daneben enthalten sie noch O und geringe Mengen von S, P und Asche.

Der Schwefelgehalt ist in den verschiedenen Torfarten ungleich groß, aber für die betreffende Torfart charakteristisch. Bestimmt man den S in Torf- und Pflanzenarten in der veraschten Probe, so erhält man hierfür durchweg bedeutend geringere Werte, als wenn man die Verbrennung in der calorimetrischen Bombe ausführt. Bei der Verbrennung außerordentlich schwefelreicher Torfarten in der calorimetrischen Bombe kann es vorkommen, daß hierbei nur ein kleiner Teil des vorhandenen S in H_2SO_4 übergeführt wird. Verringert man die Menge der zu verbrennenden Substanz, so wird die Ausbeute an H_2SO_4 eine höhere, aber selbst bei sehr kleinen Substanzmengen unter Umständen keine quantitative.

Die Endrk. der bei der Trockendestillation des Torfes entstehenden Destillationsprodd. wird in erster Linie von dem Gehalt der betreffenden Torfart an CaO und N bedingt. Außerdem scheint in dieser Hinsicht die Menge der organischen Substanz und des vorhandenen W. noch bestimmend mitwirken zu können. Alle kalk- und stickstoffarmen Torfarten geben saure, alle sehr kalk- u. stickstoffreichen dagegen alkal. Destillate. Das bei der Verschwelung entstehende Teerwasser ließ sich bei diesen Verss. nicht quantitativ vom Teer trennen. Hinsichtlich der Brennbarkeit der sich bei der Verschwelung bildenden Gase wurde kein Unterschied zwischen verschiedenen Torfarten beobachtet. Sie war gleich gut. — Nach diesen Ergebnissen ist ein erheblicher Teil der von POTONIÉ behaupteten Unterschiede, namentlich chemischer Art, zwischen Humus- u. Sapropelbildungen nicht vorhanden. (Landw. Jahrbb. **44**. 269—330. 20/2.) KEMPE.

A. Densch, *Zur Frage der schädlichen Wirkung zu starker Kalkgaben auf Hochmoor.* Nach den Laboratoriumsverss. des Vfs. hängt die schädigende Wrkg. zu starker Kalkgaben auf Hochmoor mit der Stickstofffrage zusammen. Die Umsetzungen des N im Hochmoorboden beruhen auf chemischen Grundlagen. Eine danebengehende Bakterientätigkeit ist nicht ausgeschlossen. In gekalkten, wie nichtgekalkten Hochmoorböden treten bei Salpeterdüngung N-Verluste auf, wobei der Kalk keinen sicher feststellbaren Einfluß hat. Durch stärkeres Auswaschen von Salpeter im gekalkten Hochmoor können unter Umständen empfindliche Verluste entstehen. Im sich zersetzenden Hochmoorboden verfällt der Salpeter einer teilweisen Reduktion bis zu NH_3. Es kann dann als intermediäres, jedoch längere Zeit im Boden verweilendes Prod. salpetrige S. entstehen. Das Auftreten von Nitrit (Vf. fand Mengen, die 10—12 kg pro ha entsprachen) ist wahrscheinlich für die bisweilen beobachteten Schädigungen mindestens mit verantwortlich zu machen. Neben Nitrit entstehen wahrscheinlich noch Nitro- oder Nitrosoverbb., die vielleicht auch für die Schädigung des Pflanzenwachstums in Frage kommen. (Landw. Jahrbb. **44**. 331—52. 20/2.) KEMPE.

G. S. Fraps, *Einfluß des Glühens auf die Löslichkeit von Bodenphosphaten.* Im Gegensatz zu LIPMAN (vgl. Journ. of Ind. and Engin. Chem. **4**. 663; C. **1913**.

I. 838) führt Vf. den Nachweis, daß Bodenphosphate durch Glühen löslicher in k. HCl werden. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 416. Mai. [20/1.] Texas. Texas Experiment Station. College Station.) GRIMME.

Alfred Smith und **H. E. Billings**, *Düngung von Citronenböden.* Die verschiedenen Citrusarten brauchen zur Ausbildung guter Früchte reichliche Mengen K_2O. Die Verss. der Vff. ergaben, daß auf kalireichen Böden eine Düngung nicht nötig ist, wenn nur für genügende Bewässerung gesorgt wird. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 415—16. Mai. [17/2.] Claremont, Cal. Dep. of Chemistry. Pomona College.) GRIMME.

Stephan Weiser, *Über die chemische Zusammensetzung der verschiedenen Teile der Maispflanze.* Es wurden die Rohnährstoffe in den verschiedenen Teilen der Maispflanze bestimmt. Ca. 50% der Trockensubstanz, sowie der organischen Substanz sind in Körnern und Kolben enthalten. Von den anorganischen Stoffen sind 50% in den Stengelblättern, 23% im Stengel, 8% in den Kolbenscheiden, ca. 14% in den Körnern, 4% in den Kolben, 1% in der Rispe enthalten. Vom Rohprotein enthalten die Körner 60%, vom Reinprotein 65%. Von den Amiden enthält ca. 44% der Stengel; je 25% sind in den Körnern und in den Stengelblättern + Kolbenscheiden vorhanden, in den Kolben nur ca. 6%. Vom Rohfett wurden 70% in den Körnern gefunden, von der Rohfaser 42,5% in Stengelblättern + Kolbenscheiden, 33,3% im Stengel, 17% in den Kolben. An N-freien Extraktstoffen enthielten die Körner 51%, die Blätter 24%, die Kolben 9% und die Stengel 15%. (Landw. Vers.-Stat. **81**. 23—34. 2/4. Budapest. Tierphysiol. Vers.-Station.) KEMPE.

Franz Tangl und **Stephan Weiser**, *Über den Nährwert von Maiskörnerkolbenschrot.* Dieses von POTT (Handbuch der tierischen Ernährung **2**. 485) als Ersatz für Heu und Hafer vorgeschlagene Futtermittel ist nach *Ausnutzungsversuchen* an Schafen ein wertvolles Futtermittel, dessen Zus. trotz des stark wechselnden Verhältnisses zwischen Kolben und Körnern nur in engen Grenzen schwankt. (Landw. Vers.-Stat. **81**. 35—47. 2/4. Budapest. Tierphysiol. Vers.-Station.) KEMPE.

Stephan Weiser und **Arthur Zaitschek**, *Über den Einfluß der Saatweite auf den Ertrag und Nährwert des Futtermais* stellten Vff. Verss. an, indem sie beim dichten und beim weitreihigen Futtermais: 1. die Zus. einer größeren Anzahl von Maisproben, 2. die Verdaulichkeit im grünen u. eingesäuerten Zustand, 3. den Ertrag an Rohnährstoffen und 4. das Verhalten beim Einsäuern bestimmten. Diese Unterss. zeigen, daß unter normalen Verhältnissen der dichte Anbau des Futtermaises vorgezogen werden muß. (Landw. Vers.-Stat. **81**. 49—100. 2/4. Budapest. Tierphysiol. Vers.-Station.) KEMPE.

J. R. Lindemuth und **E. G. Parker**, *Analysen von Fischmehlen.* Zusammenstellung der Werte verschiedener Fischmehle in bezug auf W., N, P_2O_5 und Fett. Als Mittelwerte (auf Trockensubstanz berechnet) ergaben sich N 9,13%, P_2O_5 7,25% u. Fett 7,09%. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **5**. 388—89. Mai. [13/3.] Washington D.C. U.S. Dep. of Agriculture. Bureau of Soils.) GRIMME.

C. L. Hare, *Über den Einfluß des Futters auf die Eigenschaften von Schweinefett. II. Mitteilung.* (I. Mitteilung vgl. Journ. of Ind. and Engin. Chem. **2**. 264; C. **1910**. II. 1496.) Die Verss. hatten nachstehenden Erfolg: Mais allein oder in Mischungen, Weizen, Magermilch oder Erbsen ergeben gleichgute Fette, Speise-

abfälle erzeugen weiche Fette, Baumwollsaatmehle solche mit reichlich ungesättigten SS., so daß sie bei 100° F. schon schmelzen. Sojabohnen u. Erdnüsse erzeugten Fette mit so großen Mengen ungesättigter SS., so daß sie bei gewöhnlicher Temp. flüssig waren. Im Alter zwischen 4 u. 8 Monaten sind keine beträchtlichen Unterschiede in der Zus. des Fettes zu konstatieren. Schwankungen des Gehaltes des Futters im Stickstoff unter 5% waren ohne Einfluß. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 410—14. Mai. [8/4.] Auburn, Alabama. Polytechn. Inst.) GRIMME.

Mineralogische und geologische Chemie.

Alfred Himmelbauer, *Die Bedeutung der Kolloidchemie für die Mineralogie.* Die referierende Arbeit stellt auf Grund eines ausführlichen Literaturverzeichnisses die Ergebnisse der kolloidchemischen Forschungen auf dem Gebiet der Mineralogie zusammen und zählt die als Gele erkannten Minerale auf. (Fortschritte der Mineralogie, Krystallographie und Petrographie **3**. 32—62. Wien; Sep. v. Vf.) ETZOLD.

C. Gaudefroy, *Über die Entwässerungsfiguren.* Abgesehen von GAUBERTs Vers. der Erhitzung von Gips in Glycerin waren durchsichtige Entwässerungsfiguren bis jetzt unbekannt, Vf. konnte aber mit Hilfe polarisierten Lichtes nachweisen, daß die von PAPE (Ann. der Physik [2] **124**. **125** u. **128**) und von BLASIUS (Ztschr. f. Krystallogr. **10**. 221) studierten Zersetzungs- und Verwitterungsfiguren ganz allgemein zunächst eine transparente Phase durchlaufen, deren Spuren auch beim Fortschreiten des Prozesses erhalten bleiben. Die Entwässerung scheint demnach eine krystalline Umbildung zu sein, und zwar geht dieselbe entweder entsprechend den Grenzen des ursprünglichen oder auch des neu entstehenden Krystalles vor sich, wie Vf. an Sulfaten nachweisen konnte. Im ersteren Falle wird aber die Figur nicht durch ein, sondern durch mehrere Individuen gebildet, welche sich zusammenlegen und in die Krystallgrenzen geradlinig einpassen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **156**. 1387—89. [5/5.*].) ETZOLD.

A. L. W. E. van der Veen, *Die Beweglichkeit des Silbers in Zinnobererde.* Kurze Beschreibung von einschlägigen Handstücken der Leidener Sammlung. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1913**. 257. 1/5. Leiden.) ETZOLD.

B. A. Wendeborn, *Die kupferhaltigen Schwefelkieslinsen von Majdan-Pek in Serbien.* Die verschiedenen Vorkommnisse werden geologisch und mineralogisch beschrieben und nach ihrer wirtschaftlichen Bedeutung gewürdigt. Für den durchschnittlichen Gehalt an Cu, Ag, Au und namentlich S werden zahlreiche analytische Belegzahlen angeführt. (Ztschr. f. prakt. Geologie **21**. 217—33. Mai. Weimar.) ETZOLD.

A. Jorissen, *Über die Verbreitung des Molybdäns im Lütticher Steinkohlenrevier.* (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences **1912**. 850—53. [7/12.* 1912]. — C. **1913**. I. 1134.) HENLE.

H. de Rauw, *Gold in den Ardennen.* In den Anschwemmungen verschiedener Flüsse der Ardennen wurde Gold aufgefunden. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences **1912**. 871. [7/12.* 1912].) HENLE.

A. Leclère, *Entstehung der sedimentären Eisenerze.* In ruhigen Becken mit regelmäßigem Zufluß entwickeln sich Algen, durch deren Einw. kleine Calcite ent-

stehen. Bei der Fossilisation würde durch diese Attraktionszentren die B. von oolithischem Kalk in die Wege geleitet werden. Das Algenleben gedeiht auch und ist gediehen bei relativ hohen Tempp. und dort, wo Eisenprotoxyd in organischer Lsg. zugeführt wird. Alsdann erfolgen Inkrustationen mit Eisensesquioxyd und können bei der Fossilisation oolithische Eisenerze um Kalkkerne gebildet werden. Dabei verschwinden die lokal jedoch noch häufigen Algenfäden, und bleiben nur die kieseligen oder verkieselten Reste der kleinen Lebewesen zurück, welche einst die Becken bewohnten (silicifizierte Bakterien, Diatomeen, Reste von Spongien, Echinodermen und Krebsen). Man kann dieselben mit HCl und durch Zerdrücken der Erzmasse leicht isolieren. So läßt sich mit Algensedimentation die Lagerung und Bänderung der in Rede stehenden Schichten ganz analog derjenigen bituminöser Schiefer erklären. Während in den alten derartigen Lagerstätten (Ordovician) der Kalkgehalt nur 0,5% ausmacht, steigt er allmählich bis auf 3,5% bei den unterdevonischen, in entsprechender Weise wächst der Gehalt an Kalkmineralien (Granaten), wenn die Lager dem Metamorphismus anheimgefallen sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences **156**. 1115—17. [7/4.*].) ETZOLD.

L. Cayeux, *Über die Entstehung der sedimentären Eisenerze.* Vf. wendet sich gegen den Inhalt des vorstehenden Referats. In mehr als 1000 Präparaten wurde bis auf äußerst spärliche Crinoidenreste nichts von der alten Lebewelt gefunden, so daß die Beobachtungen LECLÈRES sicher nicht als allgemeine Regel gelten dürfen. Ebensowenig ließen sich Algenfäden auffinden, von Algen war vielmehr nur das für die B. von Eisenkonkretionen ungünstige Genus Girvanella vorhanden. Wie aus den fädigen Algeninkrustaten die feinen konzentrisch-schaligen Oolithe hervorgehen sollen, ist unverständlich, dagegen sieht man mesozoische, ursprünglich kalkige Gebilde und namentlich auch organische Reste auf allen Stadien der Umwandlung in solche, die aus Eisenverbb. bestehen, und zwar unter Beibehaltung der primären Struktur. (C. r. d. l'Acad. des sciences **156**. 1495—97. [13/5.*].) ETZOLD.

Jean Chautard, *Ursprung des Petroleums in Wyoming.* Nach den vielen angestellten Verss. könnte das Petroleum ebensowohl mineralogischen, wie organischen Ursprungs sein, Gewißheit darüber muß im einzelnen Falle das geologische Studium verschaffen. Vf. konnte in seinem Arbeitsgebiete nachweisen, daß das wahre Muttergestein des Petroleums in Lagunen abgelagerte Tone sind, deren zahlreiche Fischreste auf animalische Entstehung hinweisen, ohne die Mitwirkung von Pflanzen vollständig auszuschließen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **156**. 1417—19. [5/5.*].) ETZOLD.

R. Nasini, L. Marino, F. Ageno und **C. Porlezza**, *Das säuerlich-alkalische Wasser von Uliveto. Neue Analysen und physikalisch-chemische Untersuchungen.* (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **21**. II. 475. 740; C. **1913**. I. 125. 955.) Wegen der im W. enthaltenen Salze geschah die Überfüllung in verschlossene Flaschen an der Quelle selbst. D. 1,00013. Die kryoskopische Unters. ergab 86,505 Millimole gel. Substanz pro Liter. Die Menge organischer Substanz bleibt unterhalb der von der Wiener Kommission für gutes Trinkwasser festgesetzten Grenze von 0,2 g auf 100 000 g W. Salpetrige S. und NH_3 waren nicht nachzuweisen. Die spezifische Leitfähigkeit des W. war bei 25° 0,003 404, woraus der mittlere Dissoziationsgrad sich zu 0,72 bei 18° ergab. Beim Hinzufügen von 1900 ccm reinem W. zu 100 ccm des Mineralwassers erhält man vollständige Dissoziation. Kieselsäure und Spuren von Ferri- u. Aluminiumhydrat tragen zur Leitfähigkeit nicht bei und sind kolloidal gelöst.

Für die teils an der Quelle, teils im Laboratorium ausgeführten Messungen der Radioaktivität des W. wurde im wesentlichen das Verf. von HENRICH (Ztschr.

f. angew. Ch. **23.** 340; C. **1910.** I. 1638) benutzt. Man erhielt für das frisch quellende W. 10,76, für das im Handel befindliche 2,66 Macheeinheiten. Der zeitliche Abfall der Radioaktivität zeigt, daß sie hauptsächlich von gel. *Ra-Emanation* herrührt. Die im W. nicht gel., sondern hindurchsprudelnden Gase haben eine Stärke von 21 Macheeinheiten. Bei diesen kommt die Radioaktivität zum geringen Teil auch auf Rechnung der *Thoriumemanation.* Die Felsen in der Umgebung der Quelle haben im Gegensatz zu der ursprünglichen Vermutung der Vff. eine nur geringe oder verschwindende Radioaktivität. Sie vermuten daher, daß die Aktivität des W. von Gesteinen aus größerer Tiefe stammt.

Die Gasanalyse nach HEMPEL ergibt in 1 l W. bei 27,6° 769,12 ccm CO_2, 0,33 ccm O_2, 16,81 ccm Rest, in den frei quellenden Gasen in 100 ccm 93,74 ccm CO_2, 0,09 ccm O_2, 6,17 ccm Rest. Die qualitative Spektralanalyse zeigt im Rest N_2, Ar, He, Ne an. Der Rest setzt sich zusammen aus 98,46 ccm N_2, 1,39 ccm Ar, 0,15 ccm He + Ne. Der He-Gehalt ist 200-mal so stark wie der der n. Luft, was wohl mit der Radioaktivität der Quelle zusammenhängt.

Die qualitative chemische Analyse, die an 20 l ausgeführt wurde, ergab die Ggw. von: Si, Schwefelsäure, Salzsäure, Phosphorsäure, Kohlensäure, Salpetersäure, Al, Fe, Ca, Mg, Na, Li, Spuren organischer Substanzen. Bei der quantitativen Analyse ergeben sich Schwierigkeiten aus der Ggw. großer Mengen von Ca und Sulfaten neben kleinen Quantitäten von Si und Metallen der dritten Gruppe. Die Beststt. wurden deshalb soweit wie möglich unabhängig voneinander ausgeführt, um die Anzahl der erforderlichen Trennungsoperationen auf ein Minimum zu reduzieren. Die Resultate wurden in mehreren Tabellen zusammengestellt, die sich beziehen auf Metalle u. Säureradikale, Kationen u. Anionen, metallische u. saure Oxyde, Salze. Unter Berücksichtigung der unabhängigen Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen läßt sich für die Ionen Na, Li, Ca, Mg, Cl, SO_4, HCO_3 der dissoziierte und der indissoziierte Anteil ermitteln. Der indissoziierte Anteil wird vermutungsweise auf verschiedene Salze, wie NaCl oder Magnesiumbicarbonat, verteilt. (Gazz. chim. ital. **43.** I. 321—53. 23/4. [30/1.] Pisa. Univ.-Inst. für allgemeine Chemie.) BYK.

F. Dienert, *Untersuchung über die Auflösung der Bestandteile des Alluvialsandes durch die unterirdischen Gewässer.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. **1913.** I. 57.) Nachzutragen ist folgendes: Wenn Regen-, unfiltriertes Fluß- oder Schmelzwasser in Sand in Ggw. von CO_2 zirkuliert, so löst es $CaCO_3$, MgO, SiO_2 u. Alkalisalze auf. Diese verschiedenen Bestandteile eines bestimmten Sandes lösen sich in bestimmten Verhältnissen oder Grenzen. Wenn diese Wässer im Sand in Ggw. einer unzureichenden Menge CO_2 zirkulieren, so verlieren sie vor allem $CaCO_3$ u. etwas MgO, aber kein Fe, Al, SiO_2 und keine Alkalisalze. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **13.** 381—94. 20/4.) DÜSTERBEHN.

Paul Kaemmerer, *Weitere Studien über die Struktur des Meteoreisens von Carthage (Tennessee).* Von allgemeinem Interesse ist, daß ein auf manchen Schnittflächen vier, auf manchen drei verschiedene Spurenrichtungen von Lamellen zeigendes Eisen nicht ohne weiteres zu den Oktaedriten zu rechnen ist, sondern daß die Anordnung der Kamazitlamellen ebensogut auch durch zwei Zonen des Rhombendodekaeders dargestellt werden kann. Die Entscheidung über die Strukturart wird nach Vf. am besten auf graphischem Wege gefällt. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1913.** 261—69. 1/5. Dresden.) ETZOLD.

Analytische Chemie.

R. Howden, *Entfernung von Alkalicarbonatschmelzen aus Tiegeln.* Nach Zusatz von etwas *Kaliumnitrat* zur fl. Schmelze läßt sich diese durch Lösen in h. W. leicht aus dem Tiegel entfernen. (Chem. News **107**. 232. 16/5. [4/5.] Lab. PALMER's Shipbuilding and Iron Co. Jarrow.) JUNG.

W. Hammer und **Fr. Vohsen**, *Über die Verwendung des Fontaktoskops zur Bestimmung des Emanationsgehaltes von Quellwässern.* Die erzielte Genauigkeit beträgt 3—4%. (Physikal. Ztschr. **14**. 451—54. 15/5. [12/3.] Freiburg i. B.) BYK.

J. Snapper, *Kurze Notiz über das Neutralrotpapier als Indicator bei Alkalibestimmungen im Serum. Neutralrot*papier, in einfachster Weise durch Tränken von Filtrierpapier mit einer Lsg. von Neutralrot in 50%ig. A. hergestellt, eignet sich gut zu Alkalititrationen im Serum, da seine Empfindlichkeit gegenüber OH-Ionen dem des Lakmoidpapieres gleichkommt, und der Umschlag durch Ggw. von Eiweiß nicht beträchtlich beeinträchtigt wird. (Biochem. Ztschr. **51**. 88—90. 16/5. [8/4.] Groningen. Physiol. Inst. d. Univ.) RIESSER.

A. B. Conner, *Eine rasche Bestimmung des Schwefels in Pyritasche.* Zu einer solchen eignet sich sehr gut das von NITCHIE (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **4**. 30; C. **1912**. I. 1588) vorgeschlagene Verf. zur Best. des Schwefels in gerösteter Blende, dessen Ausführungsweise für den speziellen Zweck vom Vf. eingehend geschildert wird. — Der ursprüngliche nutzbare Schwefel der Pyrite ist der in Form von Sulfid vorhandene, durch Verbrennung mit Luft oxydierbare, sowie der in Form von in verd. HCl l. Sulfaten vorhandene. Schwefelverbb. wie Bariumsulfat etc. sind weder im Pyrit selbst, noch in Pyritasche verwertbar, also nicht zu bestimmen. — In gerösteten Pyriten finden sich wohl immer Eisensulfate, in manchen Pyriten sind 80% des in den Rückständen vorhandenen Schwefels in Form von l. Sulfaten enthalten. Auch Sulfite sind häufig vorhanden, fast regelmäßig auch Kalk (0,2 bis 0,3, selten über 0,5%). Spanische Pyrite enthalten auch Zink, zuweilen verbunden mit einigen der l. Sulfate. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **5**. 399—401. Mai 1913. [9/12. 1912.] Detroit. Mich.) BLOCH.

Paul Bary, *Über die Bestimmung des freien Schwefels im vulkanisierten Kautschuk.* Polemik gegen ALEXANDERS Urteil (vgl. Chem.-Ztg. **36**. 1289. 1340. 1358; C. **1913**. I. 25) über die Verss. von BARY (C. **1912**. II. 879) und von HINRICHSEN und KINDSCHER (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **10**. 146; **11**. 38; C. **1912**. I. 1935; II. 1116). Es bleibt bestehen, daß es nur der gebundene Schwefel ist, welcher in Aceton unl. ist. Wäre es nicht so, so müßte bewiesen werden, daß eine Form des Schwefels existiert, welche unl. in Aceton ist, und daß diese Form während des Kochens von Kautschuk unter Druck entsteht. Bisher liegt noch nichts vor, was eine solche Ansicht gerechtfertigt erscheinen läßt. — Die Behandlung mit alkoh. Natronlauge zur Best. des freien Schwefels im vulkanisierten Kautschuk ist ein Fehler, welcher immer zu niedrige Werte für den gebundenen Schwefel zur Folge hat. Diese Behandlung ist übrigens unnötig, da gezeigt worden ist, daß die Erschöpfung mit Aceton genügt zur Extraktion des gesamten freien Schwefels. — Die Unters. der Dissoziation der Polyprensulfide darf nicht unter Anwendung von Natronlauge vorgenommen werden, da diese eine Verharzung und Zerstörung eines wichtigen Teiles des Gummis hervorruft und so die Resultate fälscht. (Revue générale de Chimie pure et appl. **16**. 142—45. 27/4.) BLOCH.

P. Gavelle, *Bestimmung des Gehaltes an freiem Anhydrid in rauchender Schwefelsäure durch Titration und mittels der Dichte.* I. Bestimmung durch acidimetrische Titration. *Methode A.* Ist auf wenigstens 0,5% freies SO_3 genau. Oleum wird in kleinen Kugelröhren abgewogen, welche nach der einen Seite in ein feines Rohr ausgehen, auf der anderen der Kugel (von etwa 2 cm Durchmesser) benachbarten in eine Öse, welche gestattet, die Vorrichtung bei der Wägung aufzuhängen. Die Verdünnung wird in einem Literkolben mit weitem Hals vorgenommen; im Hals steckt ein Gummistopfen, durch welchen ein Glasstab von 12—15 mm Durchmesser geführt ist. Ist die Probe krystallisiert, muß sie durch vorsichtiges Erhitzen auf dem Sandbad (nicht Wasserbad) verflüssigt und dann zur Homogenisierung geschüttelt werden. Man wägt das Kugelröhrchen, erhitzt den oberen Teil durch den Bunsenbrenner, saugt in das feine Röhrchen 3—4 g Oleum durch Blasen der Kugel ein, schmilzt ab, wägt und erhält das Gewicht P der Probe. Man bringt dann etwa 400 ccm W. in einen Literkolben, bringt vorsichtig die gefüllte Kugelröhre an die Oberfläche des W., setzt den Stopfen auf, bricht durch Schütteln die Spitze des Röhrchens ab, schüttelt, bis die entstehenden Dämpfe absorbiert sind, wäscht Stopfen und Glasstab, zerstößt die Reste des Kugelröhrchens, besonders die enge Röhre vollständig, färbt mittels 2—3 Tropfen einer Lsg. von Methylorange (1 g im l) und titriert mit einer Lsg. von NaOH oder Na_2CO_3, welche etwa 100 g H_2SO_4 im l entspricht, bis zum Neutralpunkt. — Ist P das Gewicht der Probe, n die Anzahl ccm verbrauchten Alkalis und T das Äquivalent an Schwefelsäure für 1 ccm Natronlsg., so ist:

$$\frac{n}{P} \cdot T \cdot 100 = \%\ \text{Gesamt-}H_2SO_4;\quad \frac{n}{P} \cdot T \cdot 100 \cdot \frac{80}{98} = \%\ \text{Gesamt-}SO_3;$$

$$100 - \text{Gesamt-}SO_3 = \%\ H_2O;\quad H_2O \cdot \frac{80}{18} = H_2O \cdot 4{,}444 = SO_3 \text{ verbunden mit } H_2O;$$

$$\text{Gesamt-}SO_3 - SO_3 \text{ verbunden mit } H_2O = SO_3 \text{ frei.}$$

Methode B. Dauert länger, ist aber von größerer Genauigkeit und eignet sich für Streitfälle. Man bringt in einen Literkolben 400 ccm W. und eine Quantität chemisch reinen und durch leichtes Glühen getrockneten Natriumcarbonats, welche genügt, um die wie in Methode A genommene Probe der S. zu sättigen; man löst die S. in dieser Lsg. und titriert den Überschuß des Carbonats oder der S. mit einer $^1/_{10}$-n. Säure- oder Natronlsg. — Enthält die Schwefelsäure schweflige Säure, so muß diese durch Titration der zur acidimetrischen Titration bestimmten Lsg. mit einer $^1/_{10}$-n. Jodlsg. in Ggw. von Stärke bestimmt werden. Man hat alsdann: SO_3 gefunden durch Titration $- {}^1/_2 SO_2 \cdot \frac{80}{64}$ = Gesamt-SO_3; man bestimmt den Trockenrückstand auf dem Sandbad von etwa 50 g S., ohne zu glühen, und hat:

$$100 - (\text{Gesamt-}SO_3 + SO_2 + \text{Trockenrückstand}) = H_2O;$$

$$H_2O \cdot \frac{80}{18} = H_2O \cdot 4{,}444 = SO_3 \text{ verbunden mit W.};$$

$$\text{Gesamt-}SO_3 - SO_3 \text{ verbunden mit } H_2O = \text{freies } SO_3.$$

In der Praxis sind diese Korrektionen im allgemeinen unnötig.

II. Bestimmung nach der Dichte. Es wurde die Dichte von Oleum mit einem Gehalt von 0—30% Anhydrid bei 20° bestimmt. Die Werte von Cl. Winkler, Knietsch u. a. stimmen nur sehr wenig überein. Für 1° Temp. ändert sich die Dichte um etwa ± 0,0012. Bezüglich der Beststs., sowie der Tabellen, welche außer den gefundenen Zahlen die Verhältnisse von H_2SO_4, H_2O, Gesamt-SO_3, Gesamt-H_2SO_4, S. von 65,5, von 60, von 53 und von 50° Bé., von Oleum mit 20, 30, 60 und 70% SO_3 in 100 und in 1 l Oleum von 0—35% ent-

halten, muß auf das Original verwiesen werden, ebenso bezüglich der Tabellen, welche direkt ohne Interpolation den Oleumgehalt angeben für Dichten zwischen 1,84 und 1,959 bei 20°. (Moniteur scient. [5] **3**. I. 301—8. Mai.) BLOCH.

Emm. Pozzi-Escot, *Farbenreaktion zum Nachweis der Hyposulfite.* Bringt man in ein Reagensglas 1—2 ccm der betreffenden Lsg. und das gleiche Volum einer 10%ig. Ammoniummolybdatlsg. und unterschichtet die Fl. vorsichtig mit 5 ccm konz. reiner H_2SO_4, so erscheint bei Ggw. von Hyposulfit etwas oberhalb der Trennungszone der beiden Fll. eine blaue Färbung, die um so intensiver ist, je mehr Hyposulfit zugegen ist. Wenn die Konzentration der Lsg. an Hyposulfit 1 : 5000 übersteigt, so bemerkt man vor der blauen Färbung eine mehr oder weniger stark grünlichgelb gefärbte Zone. — Auf diese Weise läßt sich noch 0,00005 g Natriumhyposulfit mit Sicherheit nachweisen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **13**. 401—2. 20/4.) DÜSTERBEHN.

Emm. Pozzi-Escot, *Bestimmung des Jods im Jodtanninsirup.* Man verdünnt 25 ccm des Sirups mit 50 ccm W., gibt die Fl. zusammen mit 10 ccm Chlf. oder CS_2 in einen Tropftrichter, gibt 2 ccm konz. H_2SO_4 und einen Überschuß an gesättigter $KMnO_4$-Lsg. hinzu und schüttelt um. Man dekantiert das Chlf., bezw. CS_2, wäscht die wss. Fl. zweimal mit je 10 ccm Chlf., bezw. CS_2 nach u. titriert das in dem organischen Lösungsmittel gel. Jod mit Thiosulfat. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **13**. 403—4. 20/4.) DÜSTERBEHN.

Neubauer, *Die gemeinsamen Untersuchungen von Thomasmehlen nach verschiedenen Methoden und die Brauchbarkeit der v. Lorenzschen Methode.* Die von den verschiedenen Versuchsstationen ausgeführten vergleichenden Unterss. haben die Zuverlässigkeit der LORENZschen Methode gezeigt, während die anderen bisher angewandten Methoden zum Teil ganz versagt haben. Auch die Eisencitratmethode hat bei höheren Phosphorsäuregehalten unbrauchbare Zahlen gegeben. Die vom Düngerausschuß gestellten Anträge auf Aufhebung der Verbandsmethode zur Best. der citronensäurelöslichen Phosphorsäure in Thomasmehlen durch direkte Citratfällung auch in Verbindung mit der KELLNERschen Vorprüfung und allgemeine Einführung der LORENZschen Methode werden nach längerer Diskussion vom Verband landwirtschaftlicher Versuchs-Stationen abgelehnt. (Landw. Vers.-Stat. **81**. 160—87. 2/4. 1913. [13/9. 1912*.] Münster i. W.) JUNG.

Aumann, *Anwendung der v. Lorenzschen Methode auch für die Bestimmung der Phosphorsäure in Superphosphaten.* Der Antrag des Vfs., die *v. Lorenzsche Methode* bei der Best. der *wasserlöslichen Phosphorsäure in Superphosphaten und Superphosphatmischungen* neben den schon zugelassenen Methoden auf ein Jahr als zulässig zu erklären, wird vom Verband landwirtschaftlicher Versuchs-Stationen angenommen. (Landw. Vers.-Stat. **81**. 187—90. 2/4. 1913. [13/9. 1912*.] Münster i. W.) JUNG.

G. Meillère, *Nachweis und Bestimmung des Arsens durch den Marshschen Apparat.* Vf. beschreibt die von ihm speziell bei der *Best. des As in Mineralwässern* befolgte Arbeitsweise. (Journ. Pharm. et Chim. [7] **7**. 425—31. 1/5.) DÜSTERBEHN.

Ernst Szász, *Eine neue rasche Methode zur Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes in Eisen und Eisenlegierungen.* Die neue Methode zur Kohlenstoffbest. ist eine *gasvolumetrische*, bei der der Verbrauch an überschüssigem Sauerstoff sehr gering ist. Der Verbrennungsapparat ist so konstruiert, daß er möglichst geringe Innendimensionen besitzt. In bezug auf die Beschreibung der ganzen Verbrennungs-

vorrichtung muß auf das Original verwiesen werden. (Ztschr. f. angew. Ch. **26**. 281—86. 16/5. [8/3.] Diósgyör-Eisenwerk. Ungarn.) JUNG.

J. K. Clement und L. V. Walker, *Eine elektrolytische Methode zum Nachweis von Korrosionen an Eisen und Stahl.* Korrosionen an Eisen und Stahl lassen sich erkennen durch die B. eines elektrischen Stromes, der beim Eintauchen des Objekts in verd. H_2SO_4 entsteht. Die Stärke des Stromes ist abhängig von der Säurekonzentration, von der Menge des gel. O u. wächst mit der Zirkulation des Elektrolyten. Durch Vergleich der Stärke des gebildeten elektrischen Stromes mit dem aus unangegriffenem Metall können Schlüsse auf den Fortschritt der Korrosion gemacht werden. Die Vff. erläutern ihre Verss. an zahlreichen Tabellen. Dieserhalb und betreffs Anordnung der Verss. muß auf das Original verwiesen werden. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **5**. 361—66. Mai 1913. [Sept.* 1912.] Pittsburgh, PA. U. S. Bureau of Mines.) GRIMME.

Eric John Ericson, *Eine neue technische Methode zur Analyse von Handelszink.* 19,2 g des Musters werden mit 200 ccm W., 43 ccm konz. HCl (D. 1,2) oder mit 100 ccm W. + 50 ccm verd. H_2SO_4 (1 : 3) stehen gelassen. Handelt es sich nur um die Best. von Pb, so genügen 5 Stdn., soll auch Cd bestimmt werden, läßt man 24 Stdn. stehen. Abfiltrieren, Rückstand (Pb, Cd und ungel. Zn) mit h. W. auswaschen und mit 10 ccm konz. HNO_3 bis zur B. nitroser Dämpfe erhitzen, mit 100 ccm W. verdünnen und mit 30 ccm konz. NH_3 und 5—10 g Ammoniumpersulfat versetzen (bis zum Entstehen eines Nd.). Enthält das Ausgangsmaterial über 1% Pb, so setzt man die Hälfte des Persulfats vor der Zugabe des NH_3 zu. 5 Min. lang kochen und nach dem Absetzen noch warm durch ein Filter von 11 bis 12,5 ccm Durchmesser filtrieren, Nd. viermal mit h. 10%ig. NH_3 und fünfmal mit h. W. auswaschen. Nd. + Filter in das Fällungsglas zurückgeben, mit 25 ccm H_2O_2-Lsg. (50 ccm H_2O_2, 50 ccm HNO_3 zu 1 l W.), bis zur Lsg. rühren und in der Lsg. den überschüssigen H_2O_2 nach Zusatz von 15 ccm HNO_3 (D. 1,2) + 75 bis 100 ccm W. mit n. $KMnO_4$-Lsg. titrieren. Blinder Vers. mit 25 ccm H_2O_2-Lsg. 1 ccm $KMnO_4$ = 0,01% Pb. Der Chemismus der Best. erhellt aus nachstehenden Formeln:

$$1.\ Pb(NO_3)_2 + 4NH_4OH + (NH_4)_2S_2O_8 = PbO_2 + 2NH_4NO_3 + 2(NH_4)_2SO_4 + 2H_2O.$$

$$2.\ PbO_2 + H_2O_2 + 2HNO_3 = Pb(NO_3)_2 + 2H_2O + O_2.$$

$$3.\ 5H_2O_2 + 2KMnO_4 + 6HNO_3 = 2KNO_3 + 2Mn(NO_3)_2 + 8H_2O + 5O_2 - 2KMnO_4 = 4H_2O_2 = 5Pb.$$

Die neue Methode liefert gut übereinstimmende Werte mit der üblichen Chromatmethode. — Best. von Cadmium. Das ammoniakalische Pb-Filtrat wird ungefähr neutral gekocht (Ausfallen eines weißen Nd.) und nach Zusatz von 40 ccm verd. H_2SO_4 (1 : 3) abermals 10 Min. gekocht. Nach dem Erkalten auf 200 ccm auffüllen und mit H_2S sättigen. Nd. durch ein Doppelfilter filtrieren und fünfmal mit W. auswaschen, vom Filter mit wenig w. verd. HCl lösen u. mit w. W. auswaschen. CuS bleibt hierbei ungel. und kann durch Glühen als CuO bestimmt werden. Filtrat mit verd. NH_3 neutralisieren, ca. 8 g Trichloressigsäure, gel. in wenig W., zugeben, auf 200 ccm auffüllen und durch H_2S Cd als CdS fällen. Nd. zur Best. in Sulfat oder Phosphat überführen. — Eisen wird in 10 g des ursprünglichen Musters bestimmt, durch Auflösen desselben in 75 ccm verd. H_2SO_4 + 5 Tropfen Platinchloridlsg. und Titrieren mit n. $KMnO_4$-Lsg. Bei einer Einwage von 10 g entspricht 1 ccm $KMnO_4$ = 0,01% Fe. — Zink wird aus der Differenz bestimmt. — Antimon und Zinn bleiben bei der ersten Lsg. in HNO_3

ungel. und werden nach dem Abfiltrieren in gewohnter Weise bestimmt. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 401—2. Mai 1913. [September* 1912.] St. Louis. EDGAR Zinc Co.) GRIMME.

Elizabeth Gilchrist und **Alexander Charles Cumming**, *Beitrag zur elektrolytischen Kupferbestimmung in Salpetersäure enthaltenden Lösungen.* Den Ausführungen von STANSBIE (Chem. News **106.** 283; C. **1913.** I. 382) fügen die Vff. hinzu, daß durch Anhäufung von salpetriger S. in der Lsg. der Betrag an gelöstem Kupfer oft nach einiger Zeit den Betrag an niedergeschlagenem Kupfer übersteigt. Durch die Ggw. von *Harnstoff* wird das Resultat beim Arbeiten mit ruhenden Elektroden ein günstigeres, weil die salpetrige S. durch den Harnstoff zerstört wird. (Chem. News **107.** 217. 9/5. [7/5.*] Chemistry Department University of Edingburgh.) JUNG.

W. D. Treadwell, *Über die Trennung des Zinns von Wolfram auf elektrolytischem Wege.* Die Trennung des Zinns vom Wolfram auf gravimetrischem Wege ist recht schwierig; daher ist es wichtig, eine elektrolytische Methode auszuarbeiten. Die Hauptschwierigkeit besteht darin, einen alkal. Elektrolyten zu finden, in welchem das Zinn glatt und rasch abgeschieden wird, während das Wolfram als Wolframat in Lsg. bleibt. Am besten eignet sich hierzu eine Natriumsulfidlsg. bei einer Temp. von 50—60° und einer Klemmenspannung von 1,7—2,3 Volt. Die Methode ist nur anwendbar, wenn kein Molybdän zugegen ist. (Ztschr. f. Elektrochem. **19.** 381—84. 1/5. [19/3.] Techn. Chem. Inst. der Techn. Hochschule Charlottenburg. SACKUR.

Pozzi-Escot, *Empfindliche Reaktion des Wolframs und Molybdäns in Gegenwart eines Gemisches von Kaliumjodid und Mercuronitrat.* Vf. hat festgestellt, daß die von KAFKA (Ztschr. f. anal. Ch. **51.** 482; C. **1912.** II. 282) für die dort beschriebene Rk. gegebene Deutung unzutreffend ist. Das Jod und die HJ haben mit der Rk. nichts zu tun, sondern es wirkt hier lediglich das durch die Einw. von KJ auf das Quecksilberjodür in Freiheit gesetzte metallische Hg. Es genügt daher, eine Spur von Natriumwolframat in konz. HCl zu lösen und die Lsg. mit einem Kügelchen Hg zu versetzen, um sofort die blaue Färbung hervorzurufen, die sich beim Schütteln der ganzen Fl. mitteilt, aber bald wieder verschwindet. — Für den Nachweis des Mo ist diese Rk. nicht geeignet. Die blaue Färbung ist hier sehr blaß, sehr unbeständig und die Rk. wenig empfindlich. Wenn die Lsg. etwas konz. ist, so wird das gesamte Hg oxydiert, ein Teil des Molybdats reduziert und ein reichlicher Nd. von gelbem Mercuromolybdat gebildet. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **13.** 402—3. 20/4. [2/2.] Lima.) DÜSTERBEHN.

Georg Heyl, *Über die Prüfung von Paraldehyd auf Acetaldehyd.* II. Mitteilung. (Vgl. Apoth.-Ztg. **28.** 165; C. **1913.** I. 1363.) Bei einer Nachprüfung der Kalihydratprobe des D. A. B. 5 — beim Schütteln von 6 ccm Paraldehyd mit einer Mischung von 2 ccm Kalilauge u. 4 ccm W. darf die wss. Schicht innerhalb einer Stunde eine gelbe oder braune Farbe nicht annehmen — stellte sich heraus, daß diese Probe bereits bei einem Acetaldehydgehalt von über 0,2% positiv ausfällt, und daß andererseits reine Paraldehyde im Handel sind, welche dieser Probe genügen. Demnach ist der E. auf 10—11° hinaufzusetzen, die Kalihydratprobe in der seitherigen Fassung beizubehalten und die Nitroprussidnatriumprobe in der Weise abzuändern, daß 10 ccm der 2,5%ig. wss. Paraldehydlsg. beim Schütteln mit 20 Tropfen einer frisch bereiteten, 1%ig. Nitroprussidnatriumlsg. u. 3 Tropfen Piperidin keine deutliche Blaufärbung geben dürfen. (Apoth.-Ztg. **28.** 306—7. 26/4. Darmstadt. Chem. Inst. [Abt. f. Pharmazie] d. Techn. Hochschule.) DÜSTERBEHN.

Henri Agulhon, *Löslichkeit gewisser Metallsalze der flüchtigen Fettsäuren in den organischen Lösungsmitteln. — Anwendung zur qualitativen Bestimmung dieser Säuren.* Setzt man das Na-Salz einer flüchtigen Fettsäure in wss. Lsg. mit Kupfersulfat um u. schüttelt die Fl. mit organischen Lösungsmitteln, so beobachtet man folgendes. Das Kupferformiat u. -acetat geht in keines der angewandten Lösungsmittel (Essigester, Ä., Chlf., Amylalkohol, Bzl., Toluol) über. Kupferpropionat wird zu einem geringen Teil von Essigester aufgenommen, während der größte Teil des Salzes mit blauer Farbe in W. gel. bleibt. In den übrigen Lösungsmitteln ist das Propionat unl. Das Kupferbutyrat geht mit blauer Farbe völlig in den Essigester, Ä., das Chlf. u. den Amylalkohol über, wobei sich die wss. Fl. entfärbt. Bzl. und Toluol werden beim Schütteln mit der wss. Kupferbutyratlsg. nicht gefärbt, wenn die Konzentration der wss. Lsg. nicht über 2% hinausgeht. Bei konz., etwa 10%ig. Kupferbutyratlsgg. geht ein Teil des Salzes auch in das Bzl., bezw. Toluol über. Kupfervalerianat u. -capronat werden von sämtlichen Lösungsmitteln völlig aufgenommen.

Versetzt man die Natriumsalzlsg. einer Fettsäure mit $FeCl_3$, so erhält man bei Ameisen-, Essig- und Propionsäure eine rote Färbung, bei Butter-, Baldrian- und Capronsäure einen ziegelroten Nd. Das Fe-Salz der *Ameisensäure* und *Essigsäure* ist in allen oben genannten Lösungsmitteln unl. Das Fe-Salz der *Propionsäure* ist in Chlf., Essigester und Ä. teilweise, in Bzl. in ganz geringem Maße mit gelber, bezw. blaßgelber Farbe l., wobei die wss. Schicht rot gefärbt bleibt. Das Fe-*Butyrat* wird von Essigester, Chlf. und Ä. völlig, von Bzl. teilweise gelöst. Fe-*Valerianat* wird von allen Lösungsmitteln vollständig aufgenommen. — Die Cu- u. Fe-Salze der stellungsisomeren Fettsäuren zeigen dieselbe qualitative Löslichkeit wie die normalen SS. — Zu beachten ist, daß die Lsgg. der Na- oder K-Salze gegenüber Phenolphthalein genau neutral sind, und daß nicht mehr $CuSO_4$, bezw. $FeCl_3$ zugesetzt wird, als der B. eines normalen Salzes entspricht; die basischen Salze sind in den organischen Lösungsmitteln unl. Am besten arbeitet man mit einer Konzentration von nicht mehr als 2% und einer Menge von 2 ccm Lsg. — Diese Löslichkeitsverhältnisse lassen sich sehr gut für den qualitativen Nachweis der genannten SS. benutzen. — Wird die wss. Lsg. des Na-Salzes einer flüchtigen Fettsäure mit $AgNO_3$ umgesetzt und die Fl. mit Bzl. geschüttelt, so geht der Nd. des gebildeten Ag-Salzes, ohne sich zu lösen, infolge von Oberflächenspannung in das organische Lösungsmittel über. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **13**. 404—8. 20/4.; Bull. d. Sciences Pharmacol. **20**. 205—7. April.) DÜSTERBEHN.

C. Pertusi und **E. Gastaldi**, *Neue allgemeine Methode zum Nachweis der Blausäure* Das neue Verf. beruht auf der Beobachtung, daß eine *Kupferacetatlösung*, welcher einige Tropfen verd. Cyankaliumlsg. zugesetzt wurden, mit *Benzidinacetat* eine reichliche Menge eines dunkelblauen Niederschlags gibt. Eine nähere Prüfung dieser Rk. hat ergeben, daß sie nicht ohne weiteres charakteristisch für Cyanide ist, sondern, daß sich auch andere Substanzen ähnlich verhalten. Die Rk. ist aber für Cyanide charakteristisch, wenn sie in Ggw. von Dinatriumphosphat ausgeführt wird. Das Reagens wird bereitet, indem man zu einem Tropfen 3%ig. Kupferacetatlsg. 5 Tropfen gesättigter Benzidinacetatlsg., 1 ccm einer 10%ig. Dinatriumphosphatlsg. und $^1/_2$ ccm W. zusetzt. Die zu untersuchende Substanz wird 5 bis 10 Min. mit Sodalsg. gekocht. Die filtrierte Fl. unterwirft man der Einw. eines CO_2-Stromes, der in das Reagens geleitet wird. Wenn solche Metalle zugegen sind, die in alkalischer Lsg. mit Cyaniden Doppelsalze bilden, so muß man die Cyanide von den Basen trennen. Man fällt die Silbersalze in schwach salpetersaurer Lsg. und behandelt den Nd. mit Zinkstaub und Barythydrat.

Im Anschluß an diese Rk. wurde die SCHÖNBEINsche Rk. mit Guajacharz-

tinktur studiert. Es ergibt sich daraus eine völlige Analogie im Verh. des Benzidins u. des Harzes. (Chem.-Ztg. **37**. 609—10. 20/5. Chem. Lab. d. Zollverwaltung. Turin.) JUNG.

L. V. **Redman**, A. J. **Weith** und F. P. **Brock**, *Der Einfluß von Säurekonzentration, Temperatur und Zeit auf die Bromierung von Phenol bei quantitativen Bestimmungen.* Im Anschluß an die Arbeiten von REDMAN und RHODES (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **4**. 655; C. **1913**. I. 847) berichten die Vff. über ihre Unterss. betreffs des Einflusses von Säurekonzentration, Temp. und Einwirkungsdauer des Bromierungsgemisches auf Phenol u. kommen auf Grund ihrer durch reichhaltiges Tabellenmaterial erläuterten Verss. zu folgenden Schlüssen: 2% überschüssiges freies Brom genügen zur vollständigen Bromierung von Phenol in 1 Minute bei 22° bei einer Säurekonzentration von 0,8-n. KJ muß im großen Überschuß (über 50%) zugesetzt werden, und erfolgt dann die Umsetzung mit Br unter häufigem Schütteln in längstens 1 Minute. Die Säurekonzentration soll nicht unter 0,48-n. gehen, die Temp. nicht unter 20°. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **5**. 389—93. Mai. [26/2.] Lawrence, Kansas Universität. Abt. f. industrielle Unters.) GRIMME.

Friedrich Obermayer und **Robert Willheim**, *Über formoltitrimetrische Untersuchungen an Eiweißkörpern. II.* (Vgl. Biochem. Ztschr. **38**. 331; C. **1912**. I. 1055.) In der ersten Mitteilung war berichtet worden, daß mit Hilfe der Formoltitration von SÖRENSEN die entständigen NH_2-Gruppen des Eiweißes titriert werden können. Der Quotient des Gesamt-N durch die Zahl der so bestimmten endständigen NH_2-Gruppen wurde als *Aminoindex* bezeichnet. Dieser Index ist beim *Euglobulin* immer viel höher als beim *Albumin*. Bei den Säugern gilt dies auch für das *Pseudoglobulin*, während beim Huhn diese Fraktion einen niedrigen und dem des Albumins naheliegenden Index aufweist. Dieser Unterschied ließ sich genauer präzisieren durch eine weitere Fraktionierung der großen Fraktionen des Eiweißes mittels abgestufter Ammoniumsulfatkonzentrationen. Die starken Abweichungen dieser Unterfraktionen hinsichtlich ihrer Aminoindices geben zunächst einen neuen, und zwar chemischen Beweis für die Uneinheitlichkeit der bekannten Eiweißfraktionen. Vor allem führt dies Verf. zum Nachweis eines konstitutionellen Unterschiedes zwischen zwei artverschiedenen Seren. Es ist nämlich der Aminoindex der bei 25 und bei 35% Ammoniumsulfatsättigung erhaltenen Fraktionen beim Huhn regelmäßig viel höher, als die entsprechenden Werte beim Rind. Diese Differenzen scheinen in der Tat durch Rasseunterschiede bedingt zu sein, denn das Pferdeserum verhält sich wie das des Hundes, das Serum der Gans wie das des Huhns. Wegen der Schwierigkeit einer genauen Abgrenzung der Fraktionen kommt dem Befunde eine praktische Bedeutung für die Best. der Rassezugehörigkeit nicht zu. (Biochem. Ztschr. **50**. 369—85. 7/5. [18/3.] Wien. Pathol.-chem. Lab. der K. K. Krankenanstalt RUDOLF-Stiftung.) RIESSER.

E. **Pinoff** und K. **Gude**, *Leicht ausführbare quantitative Bestimmungsmethode der Pentosen neben anderen Zuckerarten mit Hilfe des Spektralapparates.* Die von PINOFF (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **29**. 1202) beobachteten Erscheinungen bei Anstellung der TOLLENSschen Pentosenreaktion in alkoh. Lsg. haben die Vff. zur Ausarbeitung einer quantitativen Methode zur *Bestimmung von Pentosen* neben anderen Zuckerarten benutzt. Erhitzt man eine pentosenhaltige, stark mit A. verd. Lsg. mit konz. HCl u. Phloroglucin, so erhält man eine dunkle Lsg., welche beim Verdünnen rote, bezw. violette Färbung annimmt. Diese Lsg. zeigt im Spektralapp. Absorptionsstreifen. Die Intensität der Farbe entspricht quantitativ der angewandten Menge Pentose. Verss. mit Lsgg., welche außer Pentose auch Dextrose,

Lävulose und Rohrzucker enthielten, haben gezeigt, daß die Beimengungen das Resultat der Pentosebest. nicht beeinflussen. (Chem.-Ztg. **37**. 621. 22/5. Chem. Unterrichtslab. d. Ver. junger Drogisten Görlitz.) JUNG.

Mach, *Polarimetrische Stärkebestimmungen in Roggen- und Weizenmahlabfällen.* Vergleichende Verss. haben ergeben, daß die *polarimetrischen Stärkebestimmungsverff.* zwar noch nicht so durchgebildet sind, daß sie als genügend exakt und zuverlässig bezeichnet werden können, daß sie aber, u. zwar vor allem die Methode von EWERS bei der Beurteilung der Roggen- und Weizenabfälle sehr wertvolle Dienste leisten können, wenn es sich um die Feststellung handelt, ob an Stelle von Futtermehlen oder Grießkleie kleiereiche Abfälle geliefert wurden. (Landw. Vers.-Stat. **81**. 142—51. 2/4. 1913. [13/9. 1912.*].) JUNG.

J. O. Halverson, *Die modifizierte Babcockmethode zur Bestimmung von Fett in gesüßten Molkereiprodukten. — Schlagsahne.* Vf. beschreibt an der Hand mehrerer Abbildungen eine modifizierte BABCOCK-Flasche und ihre Anwendung. Zur Ausführung der Best. gibt man zu 18 g der Probe in Portionen von 3 ccm H_2SO_4 (D. 1,82—1,83) unter Schütteln, bis die M. eine bernsteinartige Farbe angenommen hat. Einen Moment stehen lassen und 5 ccm W. unter Schütteln zugeben. 5 Min. lang zentrifugieren, 5 ccm sd. W. zugeben und abermals $^1/_2$ Minute zentrifugieren. Mit k. W. bis zur 10 ccm-Marke auffüllen, H_2SO_4 zugeben (8—10 ccm); 4 Minuten zentrifugieren und schließlich mit verd. H_2SO_4 (3 : 5) bei 60—70° auffüllen. Nach abermaligem Zentrifugieren wird mit sd. W. bis zum Nullpunkt aufgefüllt, 1 Min. zentrifugieren und Fettprozente ablesen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **5**. 403 bis 409. Mai. [März.*] Columbia. Missouri Department of Food and Drug Inspection.) GRIMME.

J. O. Halverson, *Prüfung von Schlagsahne.* Anwendung des im vorstehenden Referate beschriebenen App. zur Fettbest. in Schlagsahne. Von großer Wichtigkeit ist ein gutes Mischen vor Ziehen der Durchschnittsprobe. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **5**. 409—10. Mai. [März.*] Columbia. Missouri Department of Food and Drug Inspection.) GRIMME.

Utz, *Über die Bestimmung des Wassers im Käse.* Die in den letzten Jahren gemachten Vorschläge zur *Best. des Wassers in Käse* sind zusammengestellt und eine Reihe Unterss. mitgeteilt, welche nach der Methode von MAI u. RHEINBERGER (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **24**. 125; C. **1912**. II. 962) angestellt wurden. Zum Vergleich wurde das W. in allen Käseproben nach dem Verf. der „Vereinbarungen" ausgeführt. Aus den Resultaten geht hervor, daß das Verf. von MAI und RHEINBERGER zur direkten Best. des W. in kürzerer Zeit ausführbar ist wie alle bekannten Methoden zur indirekten Best. Die Werte sind manchmal etwas höher, manchmal etwas niedriger als diejenigen, die bei der indirekten Wasserbest. nach den Vereinbarungen erhalten worden sind. Der Vf. empfiehlt das Verf. von MAI u. RHEINBERGER zur Wasserbest. im Käse. (Ztschr. f. angew. Ch. **26**. 271—73. 9/5. [14/4.] Chem. Abt. d. hygien.-chem. Lab. Kgl. Bayer. Militärärztl. Akad. München.) JUNG.

Paul Mayer, *Zur Bestimmung der sogenannten „Restreduktion" des Blutes.* Um die neben dem Traubenzucker im Blut vorkommenden reduzierenden Substanzen festzustellen, wird allgemein die Dextrose durch Vergärung entfernt, sodann die „Restreduktion" bestimmt. Vf. weist nun nach, daß nach der Vergärung reiner verd. Dextroselsgg. von einer dem Blutzucker entsprechenden Konzentration ganz wechselnde Drehungen u. Reduktionen auftreten können, u. daß man Purine,

Aminosäuren, vielleicht auch Pentosen oder doch die Orcinrk. feststellen kann. Diese Substanzen stammen offensichtlich aus der Hefe und wechseln in Art und Menge je nach Menge, Rasse, Ernährungszustand der Hefe. Sie können zu ganz falschen Schlüssen hinsichtlich der Natur der „Restreduktion" führen. (Biochem. Ztschr. **50**. 362—68. 7/5. [15/3.] Berlin. Chem. Abt. d. Tierphysiol. Inst. d. Landw. Hochsch.) RIESSER.

F. N. Smalley, *Handelsmethode zur Bestimmung der Gesamtfettsäuren in Baumwollsaatölrückständen.* Die vom Vf. früher mitgeteilte Methode (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **4**. 893; C. **1913**. I. 1068) durch Abscheiden der Fettsäuren nach dem Verseifen mit alkoh. KOH ist ziemlich zeitraubend, so daß folgende neue Methode ausgearbeitet wurde: 0,5 g des Durchschnittsmusters werden in einer Glasstöpselflasche in 5 ccm CCl_4 gel. und in der Lsg. die Jodzahl nach WIJS bestimmt und Anwendung von 20 ccm Jodlsg. Durch Division der erhaltenen Jodzahl durch 1,24 erhält man den Prozentgehalt an Gesamtfettsäuren. An der Hand einer Tabelle wird der Beweis für die Brauchbarkeit der Methode geführt. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **5**. 402—3. Mai 1913. [Sept.* 1912.] Savannah, Georgia.) GRIMME.

Robert Cohn, *Über den „Rückgang" der Lecithinphosphorsäure.* Die Differenzen der Best. des Lecithins in Eigelb beim Extrahieren mit Ä. oder mit Ä. + A. erklärt Vf. dadurch, daß das Lecithin durch die Eiweißstoffe des Eigelbs, vor allem das Vitellin, mehr oder minder stark adsorbiert wird. Durch Behandeln mit A. werden die Eiweißstoffe koaguliert, resp. denaturiert, wodurch die Adsorption aufgehoben und das Lecithin leicht mit Ä. extrahierbar wird. Der Beweis für diese Annahme konnte durch Verarbeiten künstlicher Gemische aus Lecithin u. frischem Hühnereiweiß erbracht werden. Wurden solche Mischungen längere Zeit auf 100° erhitzt, so ging auch die Löslichkeit in A. sehr zurück. Das gleiche war der Fall nach längerem Lagern. Der unextrahierbare Anteil fand sich quantitativ im extrahierten Rückstande wieder, nachgewiesen durch Best. der P_2O_5. Diese Tatsachen sind von größter Wichtigkeit bei der Unters. von *eigelbhaltigen Nahrungsmitteln*, vor allem *Eierteigwaren*. Wurde an Stelle des frischen Hühnereiweiß getrocknetes genommen, daß nicht mehr kolloidal ist, aber auch nicht mehr adsorbierend wirken konnte, so war von dem „Rückgang" der Lecithinphosphorsäure nichts zu bemerken. Vf. vergleicht die oben geschilderten Eigenschaften des Lecithins mit der Vulkanisation und „Nachvulkanisation" des Kautschuks und nimmt an, daß bei eigelbhaltigen Prodd., bei denen ein Rückgang des Lecithins stattgefunden hat, neben der physikalischen Adsorption auch noch eine chemische Bindung in Frage kommt. (Chem.-Ztg. **37**. 581—83. 13/5. Berlin W. 15. Chem. Lab. des Vfs.) GRIMME.

Moutang, *Zur Frage der Milchsäurebestimmung in Würzen und Bier.* Zum Zwecke der Säureerhöhung des Bieres wurde während des Maischprozesses Milchsäure zugesetzt, oder es wurden bestimmte Säuretempp. eingehalten. Für die Milchsäurebest. eignete sich die MOESLINGERsche Methode in der vom Vf. modifizierten Form. Es erwies sich, daß die nach der Methode isolierte Gesamtmenge der Milchsäure (das alkoh. Filtrat der Barytsalze) neben dieser N-haltige Stoffe u. etwas Phosphorsäure enthielt. Die während des Maischprozesses zugesetzte Milchsäure wurde nur zum Teil im Biere wiedergefunden. (Ztschr. f. ges. Brauwesen **36**. 241—45. 17/5. Kirn a. N.) SCHÖNFELD.

Hans Roeder, *Rasche Extraktbestimmung in der technischen Malzanalyse.* Vf. bediente sich der gewöhnlichen analytischen Wage. Der eine Wagebalken wird durch ein Pyknometer von bestimmter Konstruktion u. von bestimmtem Gewicht

ersetzt. Aus dem Verhältnis des Auftriebs dieses Schwimmkörpers in der Würze und in W. wird die D. der Würze ermittelt. Die Methode ermöglicht genauere Extraktbestst., als mit der WESTPHALschen Wage. (Ztschr. f. ges. Brauwesen **36**. 229—31. 10/5. Malzfabrik Gebr. HATT, Straßburg i. E.) SCHÖNFELD.

Verband landwirtschaftlicher Versuchsstationen im Deutschen Reiche, *Technische Vorschriften für die Prüfung von Saatgut.* Es werden die nach Beschlüssen der 33. Hauptversammlung des Verbandes vom 13. September 1912 an gültigen Vorschriften mitgeteilt. (Landw. Vers.-Stat. **81**. 1—22. 2/4.) KEMPE.

P. Carles, *Prüfung des Senfmehles.* Vf. hat verschiedene Einwände, welche von anderer Seite gegen die Prüfungsvorschrift des Codex erhoben worden sind, nachgeprüft und ist dabei zu der Ansicht gekommen, daß diese Klagen größtenteils unberechtigt sind. Empfehlenswert wären folgende Abänderungen. 1. Die Macerationsdauer des Pulvers in W. ist auf eine Stde. zu beschränken. 2. In der Vorlage ist das Alkali und das Silbersalz miteinander zu mischen und das vorgeschriebene Gesamtvolumen von 100 ccm durch die ersten 70 ccm Destillat zu erzielen. 3. Der Inhalt der Vorlage ist von Zeit zu Zeit kräftig zu schütteln u. nach 12 Stdn. durch ein kleines Filter zu filtrieren, wobei die ersten 30—40 ccm Filtrat zu verwerfen, und die Beststt. erst mit den darauffolgenden 50 ccm Filtrat auszuführen sind. 4. Das Mehl darf nicht mehr als 6—7% W. enthalten. 5. Zur Wertbest. sollen bei senfölreichen Mehlen nicht mehr als 4 g, bei entfetteten Mehlen nicht mehr als 3 g genommen werden. 6. Nachdem in der Vorlage die vorgeschriebenen 100 ccm Gesamtvolumen erreicht worden sind, destilliere man weitere 20 ccm zur Kontrolle ab, mische diese mit 5 ccm Silberlsg. und 5 ccm NH_3 und überzeuge sich am nächsten Tage davon, daß sämtliches Senföl in der Vorlage enthalten ist. Ev. korrigiere man das Resultat der Best. (Journ. Pharm. et Chim. [7] **7**. 438—44. 1/5.) DÜSTERBEHN.

Jean Morel, *Über die Bestimmung der Harnacidität.* Ein Auszug aus der Diss. des Vfs., in dem kurz über eine vergleichsweise Unters. der hauptsächlichen Methoden zur Best. der Harnacidität einerseits u. über die Resultate eigener Verss. andererseits berichtet wird. Die Schlußfolgerungen decken sich mit der Abhandlung von L. GRIMBERT und J. MOREL, C. r. d. l'Acad. des sciences **154**. 378; C. **1912**. I. 1152. (Bull. d. Sciences Pharmacol. **20**. 193—204. April.) DÜSTERB.

Hiromu Ishihara, *Über die quantitative Bestimmung der Milchsäure im Harn.* Das von RYFFEL (Journ. of Physiol. **39**) angegebene Verf. der direkten *Bestimmung der Milchsäure im Harn*, das auf der Spaltung der S. in Acetaldehyd u. Ameisensäure bei Dest. des Harns mit 50%ig. H_2SO_4 beruht, kann in zweckmäßiger Weise derart modifiziert werden, daß man den übergehenden Aldehyd nicht colorimetrisch, sondern nach dem jodometrischen Verf. von RIPPER (Monatshefte f. Chemie **21**. 1079; C. **1901**. I. 477) bestimmt. Dieses wenig zeitraubende Verf. ergibt im Mittel $^4/_5$ der wirklich vorhandenen Milchsäure und gestattet immerhin eine annähernde Schätzung. Bei Anwesenheit von Zucker im Harn ist es nicht anwendbar. Zu einer exakten Best. ist die vorherige Extraktion der Milchsäure mittels Ä. erforderlich. Hierzu ist einfaches Ausschütteln des angesäuerten Harnes völlig ungeeignet. Folgendes Verf. führt zum Ziel. Der Harn wird mit Phosphorwolframsäure ausgefällt, das Filtrat mit Baryt von dem überschüssigen Fällungsmittel befreit und der Barytüberschuß durch CO_2 entfernt. Nach Eindampfen der Lsg. u. Ansäuern mit H_3PO_4 kann die Milchsäure mit Hilfe des LINDTschen rotierenden Extraktionsapp. fast quantitativ gewonnen werden. Die Best. der Milchsäure im äth. Extrakt

geschieht nach VON FÜRTH und CHARNASS (Biochem. Ztschr. **26**. 199; C. **1910**. II. 687) mit einigen vereinfachenden Modifikationen. Bei der Oxydation ist die Anwendung einer stark verd. Permanganatlsg. nach EMBDENs Vorgang (Handbuch d. biochem. Arbeitsmethoden 5. 1255) sehr vorteilhaft. Nach dem beschriebenen Verf. konnten im normalen Harn regelmäßig geringe Mengen von Milchsäure festgestellt werden, im Mittel 0,08 g im Liter. Die unter Zusatz bekannter Mengen von Milchsäure zum Harn ausgeführten Analysen ergaben, unter Anrechnung der im Harn normalerweise vorhandenen Milchsäure, eine Ausbeute von 89—99%, im Mittel 92%. (Biochem. Ztschr. **50**. 468—82. 7/5. [3/4.] Wien. Physiol. Inst. d. Univ.) RIESSER.

Walter E. Matthewson, *Die quantitative Trennung und Bestimmung von Hilfsfärbemitteln in den erlaubten Nahrungsmittelfarben.* Es sind Methoden ausgearbeitet worden zur Best. von Tief-Rot-E u. ähnlichen Farbstoffen in Amaranth, Neu-Coccin und ähnlichen Färbemitteln in Amaranth, monosulfurierten Farbstoffen in Ponceau 3R, und von Orange II in Orange I. Nach diesen Methoden sind die handelsüblichen Nahrungsmittelfarbstoffe untersucht worden. Amaranth enthält 1—5% niedriger sulfurierte Farbstoffe und etwas mehr Neu-Coccin und ähnliche Farben. Ponceau 3R enthält 1—5% niedriger sulfurierte Farbstoffe, und Orange I den gleichen Betrag an Orange II. (Chem. News **107**. 218—19. 9/5. New-York. Food and Drug Inspection Lab.) JUNG.

R. Eder, *Über die Mikrosublimation von Alkaloiden im luftverdünnten Raume.* Vf. bespricht zunächst die einschlägliche Literatur und schildert sodann seine eigenen Verss. Er arbeitet mit einem sehr leicht herstellbaren App., der in seiner einfachsten Ausführung aus einem Rohre aus Jenaer Glas besteht, das unten zu einem Näpfchen sich verjüngt, das zur Aufnahme der zu sublimierenden Substanz dient. Über das Näpfchen kommt ein rundes Deckgläschen von 18 mm Durchmesser, welches zum Auffangen des Sublimats dient. Oben ist das Glasrohr mit einem einfach durchbohrten Gummistopfen verschlossen, in welchem ein mit dem Manometer und der Pumpe verbundenes rechtwinklig gebogenes Glasrohr geht. An der Hand einer Zeichnung wird noch ein etwas komplizierterer App. beschrieben, der noch einen aufgeschliffenen Oberteil besitzt, in dessen Hals ein Thermometer bis direkt über das als Rezipient dienende Deckglas montiert ist, wodurch sich die Temp. des Deckgläschens und somit die Kondensationstemp. des Sublimats bestimmen läßt. Die Ausführung der Sublimation ist sehr einfach. In das Näpfchen bringt man eine Spur der zu untersuchenden Substanz (im Exsiccator getrocknet), oder man läßt die Lsg. derselben in A. oder Ä. tropfenweise dort verdunsten. Darauf wird das Deckglas aufgelegt, der App. geschlossen und auf ca. 10 mm Druck evakuiert. Einsenken in ein Schwefelsäurebad, das unter Beobachtung des Thermometers langsam erhitzt wird. Unter normalen Verhältnissen taucht das Näpfchen halb in die H_2SO_4, bei schwer sublimierenden Verbb. ganz. Während des Erhitzens wird der Rezipient mit der Lupe beobachtet.

Beim Arbeiten mit reinen Alkaloiden konnte Vf. nachstehende Sublimationstempp. feststellen, die schon gewisse Anhaltspunkte für die Identifizierung der sublimierenden Körper geben: Cocain 75—90°, Atropin 93—110°, Kodein 100—130°, Chinin 133—148°, Narkotin 146—156°, Brucin 158—175°, Solanin 168—184°. Nach Beginn des Entstehens eines Sublimats erhitzt man vorsichtig noch ca. 20—25° höher, auf keinen Fall jedoch höher als bis zum Schmelzen der Verb. Etwaige Veränderungen, die dabei am Sublimat auftreten, werden mit der Lupe betrachtet. Dann wird der Vers. abgebrochen.

Zur Identifizierung der Sublimate wurden 3 Methoden angewandt: 1. Ver-

gleichendes Studium der Sublimate u. Mk., 2. krystallographische Unterss., 3. mikrochemische Rkk. Nach ihrem Verhalten bei der Sublimation, dem Aussehen des ersten Sublimats und nach den im weiteren Verlauf der Sublimation auftretenden Veränderungen können die untersuchten Alkaloide in 5 Gruppen eingeteilt werden, die durch Übergänge miteinander verbunden sind und sich in 3 Hauptgruppen zusammenfassen lassen: A. Körper, die ohne zu schmelzen, sublimieren: 1. Körper, die anscheinend direkt krystallinische Sublimate geben. Hierher gehören: Kaffein, Theobromin, Cinchonin, Solanin und Cantharidin. — 2. Körper, deren erstes Sublimat nicht krystallinisch erscheint, sondern aus einem feinen, homogenen Beschlag besteht, der u. Mk. aus feinen, amorphen Tröpfchen zusammengesetzt ist. Im weiteren Verlauf der Sublimation bilden sich im Beschlage Krystalle. In diese Gruppe gehören: Strychnin, Morphin, Apomorphin-HCl, Kodein, Thebain, Narkotin, Pilocarpin-HCl, Yohimbin, Cinchonidin, Chinidin, Chinin, Coniin-HBr, Arecolin-HBr, Hyoscyamin. — 3. Körper, die zunächst einen Beschlag bilden, in dem bei weiterer Sublimation nur selten Krystalle auftreten. Entweder entstehen nicht regelmäßig Krystalle: Cocain, Brucin, Papaverin, Piperin, Atropin, Homatropin, Physostigmin, Hydrastin, oder das Sublimat bleibt stets tröpfchenförmig: Scopolamin-HBr, Aconitin, Delphinin. — B. 4. Körper, die erst bei Temperaturen über ihren F. Sublimate geben, die nur aus feinen, amorphen Tröpfchen ohne Krystallbildungen bestehen. Hierhin gehören: Narcein, Pilocarpin, Veratrin, Emetin und Colchicin. — C. 5. Körper, die kein Sublimat geben, wahrscheinlich infolge Dissoziation oder Zers.: Spartein-H_2SO_4 und Nicotin-HCl.

Das Auftreten von amorphen, tröpfchenförmigen Sublimaten aus gut krystallisierten, festen Körpern erklärt Vf. nach dem OSTWALDschen Gesetze der unbeständigen Form. In bezug auf die Umwandlung der amorphen Tröpfchen in Krystalle stellt Vf. folgenden Satz auf: Die Stabilität der amorphen Tröpfchen ist um so kleiner, und die Krystallbildung in den amorphen Sublimaten erfolgt um so sicherer und rascher, je tiefer unter seinem F. der Körper schon Sublimate gibt, d. h. je größer sein Dampfdruck ist. a) Bei Alkaloiden mit sehr hohem Dampfdruck (Gruppe 1) erfolgt die Krystallbildung sehr rasch u. wenn nur geringe Mengen zur Sublimation gelangen; b) bei Alkaloiden mit mittlerem Dampfdruck (Gruppe 2) erscheinen Krystalle in kurzer Zeit regelmäßig, wenn die Beschläge eine gewisse Dichte erreicht haben; c) bei Alkaloiden mit sehr geringem Dampfdruck ist die Krystallbildung in den amorphen Sublimaten mehr oder weniger zufällig (Gruppen 3 und 4).

Vf. bespricht zum Schluß ausführlich die Vorteile der Mikrosublimation im luftverdünnten Raume bei der Ausmittlung giftiger Pflanzenbasen in gerichtlich-chemischen Unterss. Die Verteilung eines Alkaloidrückstandes auf eine größere Zahl von Sublimaten stellt die beste Ausnutzung des Materiales für die Unters. dar. Es empfiehlt sich jedoch, die zu untersuchenden Rückstände zunächst nach dem üblichen Umlösungsverf. möglichst sorgfältig zu reinigen und die Mikrosublimation nur als die letzte Reinigung zu betrachten. (Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. 51. 228—31. 19/4. 241—45. 26/4. 253—56. 3/5. Zürich. Pharm. Inst. der Techn. Hochschule.) GRIMME.

J. R. Rippetoe, *Über die Methode zur Bestimmung der Bleizahl von Asa foetida.* Der alkoh. Auszug von Asa foetida wird auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand wird mit W. erhitzt u. die wss. Fl. nach dem Erkalten abfiltriert. Das Harz wird in äth. Lsg. mit W. gewaschen, bis letzteres sich nicht mehr trübt, sodann zur Trockne verdampft. 1,1 g des so erhaltenen Reinharzes werden 5 Stdn. bei 110° getrocknet. Gewichtverlust feststellen. Lösen in 70 ccm 95%ig. A., in einem 100 ccm Schüttelzylinder mit 25 ccm 4%ig. Pb-Acetatlsg. (4 g

Pb-Acetat gel. in 20 ccm W., 95%ig. A. zu 100 ccm) versetzen, mit A. zur Marke auffüllen, schütteln und über Nacht stehen lassen. Nach nochmaligem Schütteln durch ein feuchtes Filter filtrieren, 25 ccm Filtrat nach Zusatz von 10 ccm W. auf 10 ccm einengen, mit 5 ccm 10%ig. H_2SO_4 u. 100 ccm A. versetzen. Ausgeschiedenes Harz durch Schütteln in Lsg. bringen, $PbSO_4$ durch einen Goochtiegel abfiltrieren, glühen und wiegen. g $PbSO_4$ × 0,6830 in mg = Bleizahl. Vf. beweist an der Hand von zahlreichen Analysen, daß die Versuchsbedingungen genau eingehalten werden müssen, da sonst die erhaltenen Werte stark differieren. (Amer. Journ. Pharm. **85**. 199—203. Mai. New York. Analyt. Abteil. von SCHIEFFELIN & Co.) GRIMME.

Die amerikanische Prüfung *auf Alkoholunlösliches im Schellack.* 5 g des gepulverten Musters werden in einem näher beschriebenen Extraktionsapp. zunächst mit k., 99,5%ig. Methylalkohol ½ Stde. eingeweicht, und damit erschöpft. Die Extraktionshülse wird bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und zurückgewogen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **5**. 435—36. Mai. U. S. Shellac Importers Association.) GRIMME.

S. P. Sadtler, *Methoden zur Petroleumuntersuchung.* Vorläufige Verss. zur Klärung der Frage, ob ein Gehalt an O in Petroleum oder seinen Rückständen durch direkte Verbrennung im H-Strom bestimmbar ist. Die Verss. wurden im Quarzrohr mit Eisenwolle als Füllung ausgeführt. Bei 2 künstlichen Asphaltproben konnten so 3,88, resp. 3,58% O festgestellt werden. Die Verss. werden fortgesetzt. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **5**. 393—94. Mai 1913. [6/9.* 1912.] Philadelphia, P.A. 39 South Tenth Street.) GRIMME.

D. Holde, *Unterscheidung von Leuchtpetroleum und sogenanntem Lackbenzin (Terpentinölersatz) durch eine vereinfachte Destillations- und Löslichkeitsprobe.* Zur Unterscheidung von *Lackbenzinen* und *Leuchtpetrolen* können die Temperaturspannungen $b-a$, d. h. die Unterschiede zwischen den im Dampf und in der sd. Fl. gemessenen Siedetempp. (vgl. Chem.-Ztg. **37**. 414; C. **1913**. I. 1730) benutzt werden, weil Lackbenzine durchweg enger fraktioniert sind. Es genügt, für die Unterscheidung von Lackbenzin und Sicherheitspetroleum einerseits und gewöhnlichem Leuchtpetroleum andererseits $b-a$ im Beginne des Siedens ohne irgendwelche Korrekturen für den herausragenden Faden des Thermometers zu bestimmen. Sicherheitspetroleum läßt sich außer durch seinen sehr hohen Flammpunkt ebenso wie Kaiseröl und anderes Leuchtpetroleum noch durch eine bei Zimmertemp. auszuführende Feststellung der Löslichkeit in Alkohol von Lackbenzinen unterscheiden. Die Löslichkeit von Erdölkohlenwasserstoffen in Alkohol ist um so größer, je niedriger sie sieden. Verss. haben ergeben, daß Lackbenzine sich vollkommen im 3-fachen Vol. 96%ig. A. lösen, während Leuchtpetrole, auch Sicherheitsöl und Kaiseröl stark getrübte beträchtliche Ölmengen beim Stehen ausscheidende Mischungen mit dem gleichen Vol. A. geben. (Chem.-Ztg. **37**. 610—11. 20/5.) JUNG.

Technische Chemie.

W. O. Walker, *Das Problem der Abwässer aus Sulfitcellulosefabriken.* Es werden zusammenfassend besprochen die Schäden, die diese Abwässer in Flußläufen verursachen, die verschiedenen Arten dieser Abwässer, ihre Zus. und die Vorschläge, die zu deren Verwertung gemacht worden sind. (Journ. Soc. Chem. Ind. **32**. 389—91. 30/4. [28/2.*].) RÜHLE.

R. Richter, *Über den Einfluß einer kleinen Kläranlage auf den Sauerstoffgehalt eines kleinen Baches.* Die Verss. des Vfs. legen dar, daß der Einfluß des W. der Kläranlage auf den O-Gehalt des Bachwassers so gering ist (Rückgang ca. 0,5 ccm pro 1 l), daß er praktisch vernachlässigt werden kann. Betreffs der Ausführung der Verss. muß auf das Original verwiesen werden. (Pharm. Zentralhalle **54**. 471 bis 475. 8/5. Groß-Schweidnitz i. Sa.) GRIMME.

Lucien Cavel, *Über den Schwefel und seine Verwandlungen bei der biologischen Behandlung der Abwässer.* 1 l des W. wurde nach 3-stdg. Ruhe dekantiert, in der Fl. ein Nd. von Zinkhydrocarbonat (mittels $ZnCl_2$ und Na_2CO_3) hervorgerufen, welcher bei der Fällung die suspendierten Stoffe mitriß; es wurde filtriert, der Nd. getrocknet, zerrieben, mit reinem Schwefelkohlenstoff digeriert, nach kurzer Zeit filtriert und der Schwefelkohlenstoff abgedunstet. In einem gelüfteten W. aus den Zerstäubern der Bakterienbetten von CRÉTEIL-MESLY wurden so bis zu 9 mg pro l freien Schwefels gefunden. — Der nach Extraktion des freien Schwefels verbleibende Nd. wurde mit Benzol gewaschen, mit W. und HCl behandelt, der entweichende Schwefelwasserstoff in ammoniakal. Silbernitratlsg. aufgefangen, die letzten Reste mittels Kohlensäure übergetrieben und aus dem Silbersulfid der Sulfidschwefel bestimmt. Die zurückbleibende Fl. wurde 6 Stdn. lang mit Natronlauge auf 80° erhitzt, das Sulfit mittels Chlor zu Sulfat oxydiert u. letzteres als Bariumsulfat bestimmt. Es wurden so gefunden: gebundener Schwefel vor dem Durchgang durch septische Gräben 14,25 mg im l, nach Durchgang 13,32 mg, nach Passage der Bakterienbetten 3,07 mg. — Die Schwankungen im Schwefelgehalt können zur Beurteilung des Wertes von Reinigungsanlagen herangezogen werden. Der Gehalt an gebundenem Schwefel dürfte sich nicht weit von 0 entfernen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **156**. 1099—1101. [14/4.*].) BLOCH.

S. Herrmann, *Neuere Verfahren zur Darstellung der Alkalimetalle.* Es wird ausführlich die Apparatur beschrieben, mittels der die Virginia Laboratory Company aus geschmolzenen Chloriden Alkalimetalle, im besonderen Natrium gewinnen will (DRP. 247444; C. **1912**. II. 78), der Ofen von EMIL SCHEITLIN (DRP. 248873; C. **1912**. II. 306), der denselben Zwecken unter Benutzung von kaustischer Soda dienen soll, und die Vorrichtung der Gesellschaft für chemische Industrie in Basel (DRP. 236804; C. **1911**. II. 410) zur Gewinnung von freiem Alkalimetall u. Chlor durch Elektrolyse der geschmolzenen Alkalichloride oder Gemische solcher mit anderen Salzen. (Elektrochem. Ztschr. **19**. 331—33. März. **20**. 2—6. April. 37—40. Mai.) MEYER.

Felix Stumpf, *Die elastischen Konstanten von Quarzglas.* Aus den elastischen Koeffizienten des krystallisierten Quarzes läßt sich nach VOIGT für den amorphen Quarz das Konstantenverhältnis $c/c_1 = 14$ berechnen, wenn man diesen als „quasiisotropen" Körper auffaßt, d. h. annimmt, daß er aus sehr kleinen Krystallbrocken gebildet wird. Für einen wirklich isotropen Körper liefert dagegen die Theorie den Wert 3. Beobachtungen an Opal und Feuerstein ergaben Werte von 16 und 12. Zur Prüfung der Theorie wurden neue Verss. mit möglichst homogenem Quarzglas nach den Methoden von VOIGT ausgeführt; es ergab sich das Verhältnis $c/c_1 = 6{,}55$.

In einem Anhang diskutiert **W. Voigt** dieses Ergebnis. Schließt man sich der Annahme einer Quasiisotropie an, so folgt, daß die Dimensionen der Krystallbrocken nicht wesentlich größer sein kann als die der molekularen Wirkungssphäre. Betrachtet man aber das Quarzglas als isotrop, so muß man annehmen, daß die elastischen Verschiebungen in ihm teilweise wie in einer Fl. verlaufen, für welche $c/c_1 = \infty$

wird. Je größer dieses Verhältnis wird, um so näher steht der amorphe Körper einer wirklichen Fl. Quarzglas ist dann in stärkerem Grade als Fl. zu betrachten als gewöhnliches Glas. (Ann. der Physik [4] **40**. 879—86. 29/4. [7/2.].) SACKUR.

A. C. Michie, *Zur Frage der Entglasung von Quarzglas.* Die Angaben von THOMAS (Chem.-Ztg. **36**. 25; C. **1912**. I. 954) über *Titan- und Zirkonoxyd enthaltende Quarzgläser* wurden durch eine Anzahl Entglasungsverss. nachgeprüft. Als Vergleichsmaterial diente Quarzglas aus reiner, geschmolzener Kieselsäure und „Siloxyd", das durch Schmelzen von Kieselsäure mit einem kleinen Zusatz Zirkon- oder Titanoxyd erhalten wird. Aus den Verss. geht hervor, daß man sich auf die von THOMAS erhaltenen Resultate nicht verlassen kann, insbesondere soweit es sich um seine Feststellungen über den Widerstand gegen Entglasung handelt, u. daß der Zusatz von Zirkon oder Titan zur Kieselsäure mehr schädlich als vorteilhaft erscheint. (Chem.-Ztg. **37**. 589—90. 15/5. Wallsend-Lab.) JUNG.

John Stewart, *Die Plastizität des Tones.* Vf. führt an der Hand der einschläglichen Literatur den Nachweis, daß die Plastizität von Ton im höchsten Maße von seinem Gehalte an kolloidalen Substanzen abhängt. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **5**. 421—23. Mai 1913. [September* 1912.] Logan, Utah. Experiment Station.) GRIMME.

E. E. Ware, *Kontrolle der Abbindezeit von Portlandzement.* Verss. mit künstlich mit Gips versetzten Zementen zwecks Klärung des Einfluß des Ton-Gipsverhältnisses auf die Abbindezeit. Die Verss. lassen noch keine sicheren Schlüsse zu. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **5**. 369—71. Mai 1913. [Dezember* 1912.] Ann Arbor. Michigan Univ.) GRIMME.

Robert Adan, *Eigenschaften der belgischen künstlichen Portlandzemente.* Bericht über physikalische und chemische Unterss. belgischer Zemente in den Jahren 1909, 1910 und 1911. Aus den in mehreren Tabellen niedergelegten Resultaten lassen sich nachstehende Grenz- und Mittelwerte ziehen:

Ermittelte Bestandteile	Maximum %	Minimum %	Mittel %
Glühverlust	6,39	0,66	2,50
Unlösliches	3,78	0,00	1,40
SiO_2	26,54	19,00	22,70
Al_2O_3	4,58	0,72	2,65
Fe_2O_3	9,90	2,00	5,95
CaO	67,70	57,00	60,00
MgO	3,67	0,54	2,10
SO_3	2,89	0,82	1,80
Sulfidschwefel	0,30	0,01	0,15
Alkalien etc.	2,31	—	Spuren

(Revue générale de Chimie pure et appl. **16**. 161—65. 11/5. Gand [Belgien].) GRIMME.

C. Nicolescu Otin, *Beiträge zur Metallurgie des Kupfers, wie sie im Altertum in den heute von Rumänen bewohnten Ländern betrieben wurde.* Vf. bringt an der Hand von zahlreichen Analysen *prähistorischer Kupfergegenstände* u. *Bronzefabrikate* aus der Römerzeit den Nachweis, daß sämtliche Gegenstände zwei großen metallurgischen Mittelpunkten angehören, die deutlich voneinander zu unterscheiden sind; der eine in Oltenia zu Baia-de-Aramă, gekennzeichnet durch gänzliches Fehlen von Ag und Pb, der andere in Siebenbürgen, gekennzeichnet durch Anwesenheit von Ag u. Pb. Die alten Bewohner müssen das Verf. zur Gewinnung von Cu aus seinen

Erzen sehr genau gekannt haben, da die Kupfergegenstände aus ca. 99%ig. Cu bestehen. Betreffs der Analysen sei auf das Original verwiesen. (Bull. de l'Acad. Roum. 1. 297—302. 12/5. Bukarest. Lab. der Scoala Natională de poduri şi şosele.) GRIMME.

René Vallier, *Bericht über die Zuckerindustrie in den Jahren 1911 und 1912.* Bericht über die Produktion, Verbesserung der Verfft., analythische Methoden und Betriebskontrolle. (Revue générale de Chimie pure et appl. **16.** 149—61. 11/5.) GRIMME.

P. Grélot, *Versüßen saurer Weine durch einen alkoholfreien, teilweise künstlich hergestellten Most.* Vf. teilt die Analyse eines Mostes mit, der zum Versüßen der sauren 1912er Weine dienen soll. Auf Grund der festgestellten Analysendaten kommt er zu dem Schluß, daß es sich um einen stark geschwefelten, mit Invertzucker versetzten Most handelt. Seine Anwendung zur Weinverbesserung verstößt gegen das Weingesetz. (Ann. des Falsifications **6.** 206—8. April. Nancy. Höhere Pharmazieschule.) GRIMME.

R. Marcille, *Über die Verwendung der Ammoniumsalze in der Weinbereitung.* Der Most von weißen Beldi-Trauben aus der Umgegend von Tunis, welcher nur 0,007 g Ammoniak-N bei 0,114 g Gesamt-N pro l enthielt und bei 25—30° mehrere Wochen bis zur Beendigung der Gärung brauchte, vergor normal, als ihm pro hl 15—25 g Ammoniumphosphat zugesetzt worden waren. (C. r. d. l'Acad. des sciences **156.** 1336—38. [28/4.*].) DÜSTERBEHN.

Béla Lach, *Über die Fabrikation und Verarbeitung von Maisöl aus Schlempe.* Wird Mais nicht entkeimt zur Vergärung gebracht, so verbleibt in der Schlempe der ganze Ölgehalt bis zu 28%, während die entkeimten Schlempen bloß einen Ölgehalt von etwa 10% haben. Der hohe Ölgehalt der nicht entkeimten Schlempen ist in mancher Hinsicht bei der Verfütterung schädlich, da das in der Schlempe enthaltene Maisöl zum großen Teil unter Glycerinabspaltung in freie Fettsäure umgewandelt ist. Vf. empfiehlt daher, die ölhaltigen Schlempen zu extrahieren, u. zwar statt mit Bzn., wie es eine französische Spiritusraffinerie tut, mit Trichloräthylen, dessen Vorteile gegenüber Bzn. Vf. näher erörtert. Vf. weist weiter darauf hin, daß das Schlempewasser in Europa fast überall unbenutzt in den Kanal laufen gelassen wird, während amerikanische Raffinerien es zu einem braunen Extrakt eindampfen, der, mit trockner Schlempe vermischt, als sog. Kraftfutter Absatz findet. Nach Vf. enthält dieser Extrakt 23—25% Glycerin, ferner große Mengen von Farbsäuren u. Tannin; auch liefert der Extrakt verascht erhebliche Mengen Pottasche, so daß er noch lohnender als zu Futterzwecken zu verwerten wäre. Das durch Extraktion gewonnene Maisöl war dunkelrot, enthält 30—70% freie Fettsäuren u. wird zweckmäßig raffiniert. Vf. berichtet noch über Spaltungsvers. des Maisöls, wobei sich eine weiße Fettsäure vom Aussehen einer guten Cocosölfettsäure erhalten ließ. (Seifensieder-Ztg. **40.** 472—73. 30/4. u. 506—7. 7/5. 1913 [4/11. 1912].) ROTH-Cöthen.

Auguste Hagenbach, *Elektrischer Widerstand von Seifenhäutchen.* In ein Seifenhäutchen, das in einem U-förmigen vergoldeten Messingdraht erzeugt worden war, wurden zwei Elektroden aus Pt-Draht von 0,6 mm Durchmesser und von bekanntem Abstande eingeführt. Der elektrische Widerstand zwischen diesen Elektroden wurde unter Anwendung eines Stromes von 32 Volt und eines Galvanometers von der Empfindlichkeit 10^{-9} gemessen. Außerdem wurde die Dicke des Häutchens auf optischem Wege aus der Farbe des reflektierten Lichtes bestimmt und mit der Dicke, die sich aus dem Widerstande ergibt, verglichen. Es ergab sich, daß zwischen der optischen Dicke S_o u. der elektrisch gemessenen Dicke S_e

keine Proportionalität besteht. Es steigt die Leitfähigkeit vielmehr, wenn sich die Schichtdicke vermindert.

Es wurde dann der *elektrische Widerstand eines rotierenden Seifenhäutchens*, das infolge der Zentrifugalwirkung regelmäßig angeordnete NEWTONsche Farbenringe zeigte, an verschiedenen Stellen gemessen. Wenn der schwarze Fleck auftritt, so weist der Widerstand eine Unstetigkeit auf. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] **35**. 329—39. 15/4. Basel.) MEYER.

C. E. Waters, *Verdampfungsprobe für mineralische Schmier- und Transformatorenöle.* Verschiedene Öle wurden in verschieden weiten Gläsern längere Zeit auf 110° erhitzt. Es zeigte sich, daß der Verdampfungsverlust mit der Weite des Gefäßes steigt. Die Verss. wurden an der Luft ausgeführt. Später wird Vf. über korrespondierende Verss. unter Ausschluß des Luftsauerstoffs berichten, in einer Atmosphäre von CO_2, N oder Wasserdampf. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **5**. 394—98. Mai. [17/3.] Washington D. C. Bureau of Standards.) GRIMME.

Maximilian Toch, *Farbe als technisches Material.* Vf. zeigt an der Hand von mehreren Abbildungen die schützende Wrkg. von Farbenanstrichen bei metallenen Gegenständen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **5**. 366—68. Mai. [7/2.*] New York. 320 Fifth Ave.) GRIMME.

F. W. Richardson und **A. Jaffé**, *Aus Lumpen hergestelltes flockiges Füllmaterial und die Chlorprobe als Maßstab seiner Reinheit.* Da es sich herausgestellt hatte, daß völlig verschmutzte Lumpen in ungereinigtem Zustande auf flockiges Füllmaterial (rag flock) für Matratzen und Kissen verarbeitet worden sind, wurde in der Rag Flock Act, 1911, bestimmt, daß der Betrag an l. Chlor, als Chloride, der durch Waschen von wenigstens 40 g solchen Füllmaterials bei höchstens 25° mit destilliertem W. festgestellt wird, nicht mehr als 30 Tle. Cl in 100 000 Tln. des Materials betragen darf. Man ist dabei davon ausgegangen, daß Harn u. Schweiß beträchtliche Mengen von Chloriden enthalten. Da die unmittelbar erhaltene Lsg. zu unrein ist, um die Titration des Cl vorzunehmen, dampfen die Vff. mit etwas Na_2CO_3-Lsg. zur Trockne, glühen, nehmen mit W. auf und titrien am besten nach VOLHARDs Rhodanverf. Zur Verschärfung der Prüfung schlagen Vff. vor, neben der Titration des Chlors noch die Best. des l. N und des P_2O_5 auszuführen. Zur Best. des l. N wird die erhaltene Lsg. mit H_2SO_4 eingekocht und dann wie üblich nach KJELDAHL weiter behandelt. Wegen weiterer Einzelheiten vgl. Original (vgl. nachfolgende Reff.). (Journ. Soc. Chem. Ind. **32**. 402—4. 30/4. [10/3.*].) RÜHLE.

Howard Priestman, *Füllmaterialien und die Chlorprobe für aus Lumpen hergestelltes Füllmaterial.* Vf. bespricht die verschiedenen Arten solcher Füllmaterialien und die Art ihrer Herst.; er weist ferner darauf hin, daß selbst die besten und reinsten derselben das Mehrfache der nach dem Gesetze zulässigen Menge an Chlor enthalten, und zwar zur Ermöglichung des Fixierens von Farbstoffen, und auf die Unzuträglichkeiten, die sich daraus durch die Anwendung des Gesetzes ergeben (vgl. vorsteh. u. nachfolg. Ref.). (Journ. Soc. Chem. Ind. **32**. 404—5. 30/4. [10/3.*].) RÜHLE.

William Mc D. Mackey und **James Miller**, *Bemerkung über lösliche Chloride in Wolle und daraus hergestelltem Füllmaterial.* Die Werte beziehen sich auf Teile Cl in 100 000 Tln. des Materials. Es enthielt: ostsindische Wolle 301 u. 12 Proben Füllmaterial 4—80 Tle. Cl (vgl. vorsteh. Reff.). (Journ. Soc. Chem. Ind. **32**. 405. 30/4. [10/3.*].) RÜHLE.

Howard F. Weiss, *Prüfungen zur Bestimmung des Handelswertes von Holzkonservierungsmitteln.* Vorläufiger Bericht. Die Verss. erstreckten sich auf Feststellung der physikalischen u. chemischen Eigenschaften der Imprägnierungsfll., ihren Einfluß auf die Härte des Holzes, ihre Durchdringungschnelligkeit bei Holz, ihre Beständigkeit im durchtränkten Holze, vor allem in bezug auf Flüchtigkeit und Auslaugungswiderstand, die Verbrennbarkeit des konservierten Holzes, den Einfluß des Konservierungsmittels auf das Wachstum holzzerstörender Pilze, die zersetzenden Eigenschaften der Fll. auf Stahl u. ihre Verträglichkeit mit Farben. Betreffs Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **5**. 372—78. Mai 1913. [Sept. 1912.*] Madison, Wisconsin. Forest prod. Lab.) GRIMME.

J. T. Dunn, *Die agglutinierende Kraft der Kohlen.* Zur Feststellung der agglutinierenden oder Bindekraft einer Kokekohle empfiehlt Vf. nicht Sand, wie dies bisher geschehen ist, zu nehmen sondern eine gute Anthrazitkohle. Sand führt öfters insofern zu Fehlschlüssen, als bei einer Kohle mit hohem Aschengehalte infolge der Einw. dieses auf den Sand eine höhere Bindekraft vorgetäuscht werden kann als bei einer Kohle mit geringerem Aschegehalte. Von verschiedenen Gemischen von Kohle mit Anthrazit, die in üblicher Weise in bedeckten Porzellantiegeln geglüht worden sind, gilt dasjenige als das Maß für die Bindekraft der zu untersuchenden Kokekohle, das eben noch einen Zusammenhang zeigt, aber durch Ausübung eines ganz geringen Druckes bereits in Pulver zerfällt. (Journ. Soc. Chem. Ind. **32**. 397—98. 30/4. [19/2.*].) RÜHLE.

J. W. Turrentine, *Die Menhadenindustrie.* Angaben über Fang der Menhaden, Ölgewinnung, Eigenschaften des Öles u. Verarbeitung der Rückstände auf Dünger oder Kraftfutter. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **5**. 378—88. Mai. [21/2.] Washington D. C. U. S. Dep. of Agriculture, Bureau of Soils.) GRIMME.

Béla Lach, *Über den Stand der Ceresinindustrie.* Es werden die wirtschaftlichen Verhältnisse, die Produktion und die Änderungen im technischen Betrieb besprochen, besonders die Neueinführung des *Frankonits* und *Tonsils* als Bleichpulver für Ceresin u. des Trichloräthylens an Stelle von Benzin für die Extraktion der Preßrückstände. (Chem.-Ztg. **37**. 573. 10/5.) JUNG.

St. Tołłoczko und **K. Kling**, *Über die Chlorierung natürlicher Naphthagase. I. Chlorierung in erhöhter Temperatur und in Gegenwart von Katalysatoren.* Die Chlorierung des Methans und seiner nächsten Homologen ist mit vielen Schwierigkeiten verbunden, da bekanntlich diese Rk. sowohl im Sonnenlichte, wie auch in erhöhter Temp., explosionsartig verläuft. Andererseits hat aber diese Reaktion eine große praktische Bedeutung für die rationelle Ausnutzung der natürlichen Naphthagase.

Um den Chlorierungsprozeß der Naphthagase kontinuierlich leiten zu können, unter Vermeidung der möglichen Explosionen, haben Vff. denselben mit einem entsprechenden Überschuß des einen der reagierenden Gase bei einer möglichst niedrigen Temp. und in Ggw. von Katalysatoren geführt.

Chlorierung mit einem Chlorüberschuß wurde in 1 m langen Glasröhren aus Jenaer Glas ausgeführt, die mit Bimsstein gefüllt waren und in einem elektrischen Ofen auf 400° erhitzt wurden. Bei einer Durchströmungsgeschwindigkeit der Gase von 2,5 l pro Stunde, betrug die Ausbeute der Chlorierungsprodd. etwa 2 g pro Liter. ($D.^{18}$ 1,635.) Diese Chlorierungsprodd. wurden durch Dest. in zwei Hauptfraktionen von 75—150° und über 150° getrennt. Die flüchtigere Fraktion bestand hauptsächlich aus *Tetrachlormethan*, CCl_4, (78%) u. *Perchloräthylen*,

$CCl_2 : CCl_2$, (14%). Aus der höher siedenden Fraktion konnte *Hexachloräthan*, C_2Cl_6, in einer Ausbeute von 33% gewonnen werden. Außerdem enthielt diese Fraktion noch *Perchlormesol*, $CCl_2 : CClCCl : CCl_2$, u. *Perchlorbenzol*, C_6Cl_6. Die Ausbeuten dieser Chloride, bezogen auf die Menge des gesamten Rohprod., betrugen:

Tetrachlormethan, CCl_4	52%	Perchlormesol, C_4Cl_6	1%
Perchloräthylen, C_2Cl_4	9%	Perchlorbenzol, C_6Cl_6	1,5%
Hexachloräthan, C_2Cl_6	5%	Zusammen	68,5%

Chlorierung mit einem Überschuß der Naphthagase wurde in analoger Weise ausgeführt. Das Verhältnis der beiden Gase, Naturgas : Chlor = ca. 2, lag nahe der Explosionsgrenze derselben. Von den angewandten Katalysatoren: Bimsstein, Bimsstein getränkt mit $MnCl_2$ u. Bimsstein getränkt mit $CuCl_2$, erwies sich Bimsstein getränkt mit $CuCl_2$ am wirksamsten. Bei Anwendung desselben ließ sich die Temp. auf 300° erniedrigen u. die Durchströmungsgeschwindigkeit auf 5 l pro Stunde erhöhen (Röhrenlänge 1 m, Diameter 15 mm). Die Rohausbeute der Chlorierungsprodd. betrug bei zweimaligem Passieren der Gase durch die Reaktionsröhre: an öligen Prodd. 0,79 g, an gasförmigen 0,35 g, ingesamt also 1,14 g pro Liter, d. h. bedeutend weniger als beim Chlorieren mit Chlorüberschuß (4 g pro Liter). Dabei wurde beobachtet, daß reines Methan unter diesen Verhältnissen nur spärlich chloriert wird. Anwesenheit seiner höheren Homologen scheint die Rk. zu „induzieren".

Die gasförmigen Chlorierungsprodd. bestanden hauptsächlich aus *Methylchlorid*, CH_3Cl, und *Dichlormethan*, CH_2Cl_2. Außerdem wurde aus ihnen noch *Äthylchlorid*, C_2H_5Cl, in geringer Menge abgeschieden.

Die öligen Chlorierungsprodd. wurden durch fraktionierte Dest. in folgende Fraktionen geteilt:

		Ausbeute			Ausbeute
Fraktion 40—55°		4%	Fraktion 105—115°		5%
„ 55—65°	($CHCl_3$)	8%	„ 115—125°	(C_2Cl_4)	13%
„ 65—75°		2%	„ 125—135°		4,3%
„ 75—80°	(CCl_4)	6,5%	„ 135—145°		5,2%
„ 80—95°		4,5%	„ 145—155°	$C_2H_2Cl_4$)	9,3%
„ 95—105°		2,7%	„ 155—165°		6,5%

Sie enthielten u. a.: *Chloroform*, *Tetrachlormethan*, *Perchloräthylen* und *Tetrachloräthan*. In den über 165° übergehenden Fraktionen wurde noch *Perchloräthan* nachgewiesen. (Abhandl. d. Krakauer Akad. d. Wissensch. 1912; A. **52**. 295 bis 306. [3/7. 1911*.] Lemberg. Chem. Univ.-Lab. Sep. v. Vf.) V. ZAWIDZKI.

St. Tołłoczko, *Über die Chlorierung natürlicher Naphthagase. II. Chlorierung unter dem Einflusse der Strahlen einer Quecksilberlampe (Uviollampe)*. (Vgl. vorst. Ref.) Der Chlorierungsprozeß wurde in dem äußeren Mantel einer, nach der Art des LIEBIGschen Kühlers zusammengestellten, Uviollampe geleitet. Derselbe erfolgte stetig (ohne Explosionen) auch beim gleichen Volumenverhältnis der Naphthagase zum Chlor. Die Temperatur schwankte zwischen 80—100°.

Chlorierung bei einem Überschuß der Naphthagase (Naphthagas : Chlor = 1,2) wurde mit einer Durchströmungsgeschwindigkeit der Gase von 4 l pro Stde. geleitet. Die Ausbeute der Chlorierungsprodd. pro 1 l der Gase betrug: an öligen Prodd. 1,18 g, an gasförmigen 0,24 g. Beim zweimaligen Passieren der Gase durch den Mantel der Uviollampe stiegen diese Ausbeuten auf 1,53 g öliger Prodd. + 0,38 g gasförmiger Prodd. pro l. Die flüchtigen Chlorierungsprodd. bestanden

hauptsächlich aus *Methylchlorid* und *Dichlormethan*. Die öligen Prodd. wurden durch fraktionierte Dest. in folgende Fraktionen getrennt:

			Ausbeute				Ausbeute
Fraktion	40—55°	(CH_2Cl_2)	1,2%	Fraktion	140—150°	($C_2H_2Cl_4$)	6,0%
„	55—63°	($CHCl_3$)	3,8 „	„	150—160°		3,5 „
„	63—70°		2,5 „	„	160—170°		5,2 „
„	70—80°	(CCl_4)	5,5 „	„	170—180°		4,5 „
„	80—90°	($C_2H_4Cl_2$)	1,5 „	„	180—190°		3,5 „
„	90—105°		1,5 „	„	190—200°		4,5 „
„	105—115°		3,7 „	„	200—210°		4,5 „
„	115—121°	(C_2Cl_4)	6,2 „	„	210—220°		2,0 „
„	121—130°		4,0 „	„	220—230°		1,5 „
„	130—140°		1,6 „				

Die Gesamtausbeute der einzelnen Chloride betrug 16% von CH_3Cl, 37% von CH_2Cl_2, 38% von $CHCl_3$ und 10% von CCl_4.

Beim Chlorieren mit einem Chlorüberschuß wurde ein öliges Prod. erhalten, das bei fraktionierter Dest. in folgende Fraktionen zerlegt wurde: 55—65° = 9,2%, 65—70° = 3,4%, 70—73° = 12,6%, 73—76° = 47,1% und außerdem festes C_2Cl_6. Auf photochemischem Wege läßt sich auch reines Methan vollständig chlorieren. (Abhandl. d. Krakauer Akad. d. Wissensch. 1912. A. **52**. 307—16. [3/7.* 1911.] Lemberg. Chem. Univ.-Lab. Sep. vom Vf.) V. ZAWIDZKI.

J. Marcusson, *Untersuchungen über die Zusammensetzung der hochsiedenden Mineralöle. I. Die zähflüssigen Bestandteile der hochsiedenden Mineralöle.* (Vgl. Chem.-Ztg. **35**. 729; C. **1911**. II. 918.) Es sind Unterss. angestellt worden, um festzustellen, welche von den mit Formaldehyd und Schwefelsäure nicht reagierenden Bestandteilen in Mineralmaschinenölen die eigentlichen Träger der Zähigkeit sind. Aus den Resultaten muß geschlossen werden, daß nur *kondensierte Naphthene* (Polynaphthene) hierfür in Betracht kommen. Es sind zwar in fast allen Maschinenölen außer KW-stoffen noch Sauerstoffverbb. enthalten, die sich durch sehr große Zähigkeit auszeichnen, aber derartige Harze sind nur in so geringen Mengen enthalten, daß sie nicht in Frage kommen können. (Chem.-Ztg. **37**. 533—34. 1/5. Kgl. Materialprüfungsamt Berlin-Lichterfelde-W.) JUNG.

J. Marcusson und **C. Vielitz**, *Untersuchungen über die Zusammensetzung der hochsiedenden Mineralöle.* II. *Die Bestandteile des flüssigen Paraffins und ihr Verhalten gegen Aluminiumchlorid.* Aus Unterss. über die Zus. des *flüssigen Paraffins* muß geschlossen werden, daß die Träger des Rechtsdrehungsvermögens des fl. Paraffins und der Erdöle überhaupt im wesentlichen aus *kondensierten Naphthenen* (*Polynaphthenen*) bestehen. Bei Einw. von *Aluminiumchlorid* auf die aktiven KW-stoffe des fl. Paraffins erfolgt äußerst leicht Inaktivierung. Dient hierbei Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel, so tritt Bräunung ein, und am Boden setzt sich eine dunkle, dickölige Fl. ab. Aus dem Reaktionsprod. läßt sich durch leichtsd. Bzn. ein wasserhelles Öl ausziehen, das nur noch geringe Aktivität zeigt. Aus dem benzinunl. Teil ließ sich ein zähes Prod. gewinnen, das keine Aktivität zeigte. Verwendet man statt CS_2 Bzn., so verläuft die Rk. anders. Das Drehungsvermögen des wiedergewonnenen Öles ist das gleiche wie zu Anfang. Die benzinunl. Reaktionsprodd. ergaben ein gelbbraunes Öl, das sich in Bzl.-Lsg. als inaktiv erwies. Beim Schütteln von fl. Paraffin ohne Lösungsmittel mit $AlCl_3$ sank das Drehungsvermögen von +2,13° auf +0,15°. Aus den benzinunl. Anteilen des Reaktionsprod. ließ sich ein inaktives Öl gewinnen. Bei Einw. von $AlCl_3$ auf fl. Paraffin

läßt sich eine charakteristische Aluminiumdoppelverb. abscheiden. Entfernt man aus dem Gemisch mit Bzn. das l. Öl, so läßt sich die Doppelverb. mit Bzl. vom unangegriffenen $AlCl_3$ trennen. Sie wird aus der Bzl.-Lsg. durch Bzn. als festes, gelbweißes Pulver gefällt, welches an feuchter Luft HCl abgibt u. teilweise ölig wird. Durch Zers. mit Ä. und HCl läßt sich ein Öl daraus abscheiden. Daraus ergibt sich für den Verlauf der Rk. in CS_2, daß zunächst die höchstmolekularen und am stärksten drehenden Anteile in Doppelverbb. übergeführt werden, diese lösen sich zum Teil in CS_2 und werden durch weitere Mengen $AlCl_3$ zers. Auf diese Weise findet ein allmählicher Abbau der stark aktiven Bestandteile des Öles statt. Vergleichsverss. haben bestätigt, daß hochmolekulare KW-stoffe in CS_2 durch $AlCl_3$ leichter als niedrig molekulare angegriffen werden. Das von dem Verhalten in CS_2 abweichende Ergebnis beim Arbeiten in Bzn. erklärt sich dadurch, daß die Doppelverb. in Bzn. kaum l. ist, dadurch kommt die Rk. schnell zum Stillstand. Arbeitet man ohne Lösungsmittel, so geht die Rk. weiter als in Bzn., weil das Öl selbst die Doppelverb. etwas zu lösen vermag. Weiter wurde die Frage studiert, ob im allgemeinen das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen durch $AlCl_3$ unter diesen Bedingungen aufgehoben wird.

Es hat sich gezeigt, daß Inaktivierung bei cyclischen u. polycyclischen Verbb. eintrat, während das der aliphatischen Reihe angehörige Ricinusöl trotz seines ungesättigten Charakters in seinem optischen Verhalten nicht verändert wurde. Campher, obwohl cyclischer Struktur, wird nicht inaktiviert, was vielleicht mit der Ketogruppe in Zusammenhang steht. Außer dem fl. Paraffin reagieren auch feste Erdölparaffine mit $AlCl_3$ in CS_2-Lsg. (Chem.-Ztg. 37. 550—53. 6/5. Kgl. Materialprüfungsamt Berlin-Lichterfelde-W.) JUNG.

H. Holm, *Über Entzündungstemperaturen (Zündpunkte), besonders von Brennstoffen.* Die *Zündpunkte*, d. h. die Tempp., bei denen zuerst Selbstzündung in Luft bei Atmosphärendruck eintritt, lassen sich an einer Reihe von brennbaren Stoffen, besonders an flüssigen, mit praktisch hinreichender Genauigkeit bestimmen. Für die Best. der Zündpunkte diente der zylindrische Erhitzungsraum eines HERAEUSschen Röhrenofens. In senkrechter Stellung wurde auf ein in der Achse stehendes Porzellanrohr ein glasierter Porzellantiegeldeckel umgekehrt gelegt. Auf dem Deckel befand sich die nackte Lötstelle eines Platin-Platin-Rhodiumelements, das die Temp. an einem Galvanometer angab. Ein langsamer Luftstrom zog durch den Verbrennungsraum. Brennbare Gase wurden durch ein feines Porzellanrohr eingeleitet, dessen Austrittsöffnung sich etwa 1—2 mm über dem Tiegeldeckel, auf dem auch die Lötstelle des Pyrometers aufsaß, befand. Flüssige Brennstoffe wurden tropfenweise zugeführt. Von festen Brennstoffen wurde jedesmal eine Messerspitze gepulverter Substanz auf den Deckel geschüttet. Im allgemeinen zünden in Luft die festen, brennbaren Stoffe, die nicht hohen Tempp. ausgesetzt waren, wie Koks und Carbide, bei den niedrigsten Tempp., die normal flüssigen schwerer und die gasförmigen erst in sehr hohen Temperaturgebieten. Für die Höhe der *Zündpunkte organischer brennbarer Stoffe* wurde eine *Abhängigkeit von der chemischen Konstitution* und besonders gruppenweise von der Größe der Moleküle festgestellt. Die Selbstzündung brennbarer Stoffe in Luft beruht auf der Zersetzungswärme und der Aktivität der freien Valenzen im Moment der Spaltung, bezw. Umwandlung. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 273—79. 9/5. [29/3.] Lab. d. Maschinenfabrik Augsburg-Nürnberg, Akt.-Ges., Werk Nürnberg.) JUNG.

Patente.

Kl. 8k. Nr. 260414 vom 4/3. 1910. [27/5. 1913].

R. Worms, Berlin, *Verfahren zum Löslichmachen von Kleber, bezw. von künstlichen oder natürlichen Gemischen von Kleber und halb oder ganz aufgeschlossener Stärke oder von Mehlen.* Diese Materialien werden nach Zusatz von Persalzen, wie Perboraten, Percarbonaten usw., insbesondere Alkaliperborat, Alkalipercarbonat, mit Wasser erwärmt, bezw. gekocht. Das Verf. ermöglicht es, aus den Mehlen, welche bisher — infolge Belegens und Verschleimens der Farben — für Appreturzwecke vielfach ungeeignet waren, ein wertvolles und dabei wohlfeiles Appreturmittel zu erzeugen.

Kl. 8m. Nr. 260461 vom 8/8. 1911. [17/5. 1913].

Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M., *Verfahren zum Färben der halogenierten Indigofarbstoffe auf pflanzlicher Faser.* Es wurde gefunden, daß im Gegensatz zu Indigo die halogenierten Indigofarbstoffe, wie Di-, Tri- oder Tetrabromindigo, Tetrachlorindigo oder auch die indigoiden Farbstoffe, die einen halogenierten Indigorest enthalten, sich auf Baumwolle, Leinen usw. vorzüglich mit Schwefelnatrium färben lassen, und zwar erfolgt dann das Färben in ähnlicher Weise wie bei den Sulfinfarbstoffen, nur daß gleichzeitig Natronlauge dem Bade zugegeben wird.

Kl. 12i. Nr. 260134 vom 17/7. 1909. [20/5. 1913].

Wilhelm Kochmann, Charlottenburg, *Verfahren und Vorrichtung zur Ausführung von Gasreaktionen im elektrischen Flammenbogen*, insbesondere zur Erzeugung von *Stickoxyden.* Es wird durch Gegenüberstellen einer Anzahl Elektroden von unter sich gleicher Polarität gegen eine einzelne als Düse ausgebildete Elektrode von entgegengesetzter Polarität ein Flammentrichter oder -kegel gebildet, den das gesamte Gasgemisch unmittelbar vor dem Austritt durch die Düsenelektrode passieren muß.

Kl. 12i. Nr. 260655 vom 31/8. 1912. [5/6. 1913].

Adolf Zanner, Laeken-Brüssel, *Einrichtung zur Konzentration von Schwefelsäure durch Vor- und Endkonzentration.* Die zur Endkonzentration bestimmten offenen Konzentrationsgefäße sind in einer von Feuergasen möglichst umspülten, aber von ihnen abgeschlossenen Muffel untergebracht.

Kl. 12k. Nr. 260317 vom 24/2. 1912. [23/5. 1913].

Heinrich Koppers, Essen, Ruhr, *Verfahren zur Entfernung des sich aus Unreinigkeiten der Säure bei der Darstellung von Ammoniumsulfat bildenden Schaumes.* Die Erfindung betrifft ein Verf. zur Entfernung des hauptsächlich arsenhaltigen Schaumes aus den Sättigungskästen für schwefelsaures Ammonium, des sich dadurch kennzeichnet, daß die schaumhaltige Lauge durch den oberhalb des Flüssigkeitsspiegels im Überlaufgefäß mündenden offenen Schenkel eines als Tauchverschluß wirkenden Überlaufrohres mittels Druckluft o. dgl. nach Art einer Mammutpumpe, bezw. eines Strahlgebläses gefördert wird. In dem an den Tauchverschluß angeschlossenen Überlauftopf findet wieder eine Scheidung der Lauge von dem Schaum statt, der an der Oberfläche abgezogen wird, während die Lauge auf Grund des erzeugten Gefälles wieder in das Sättigungsgefäß zurückläuft. Auf diese Weise ist ein Durchschlagen des Gases unter dem im Sättiger herrschenden Überdruck vermieden.

Kl. 12k. Nr. 260469 vom 18/5. 1912. [19/5. 1913].

Aktien-Gesellschaft für Stickstoffdünger, Knapsack, Bez. Cöln, *Verfahren zur Entfernung von Carbiden und Phosphiden aus stickstoffhaltigen Produkten, welche durch Einwirkung von Stickstoff auf Metallcarbide o. dgl. gewonnen sind.* Auf das zerkleinerte Prod. kommt Wasser im Dampfstrom zur Einwirkung.

Kl. 12k. Nr. 260599 vom 4/7. 1911. [26/5. 1913].

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., **Otto Dieffenbach** und **Wilhelm Moldenhauer**, Darmstadt, *Verfahren zur Synthese von Cyanwasserstoff aus den Elementen im elektrischen Lichtbogen.* Mit einem Gasgemisch aus 75 bis 65% Stickstoff und 25—35% Wasserstoff wird gegenüber einem Gemisch von gleichen Volumina der beiden Gase eine Ausbeutesteigerung von 20% erzielt. Da geringe Mengen von Feuchtigkeit wie auch die Anwesenheit von wechselnden Mengen KW-stoffen in dem anderen Ausgangsmaterial, nämlich Koks oder Kohle, stets dahin wirken, daß der Wasserstoffgehalt sich erhöht, wird zur Wahrung des Verhältnisses von beispielsweise 70% N_2 u. 30% H_2 im Betriebsgas stets ein Gemisch mit etwas mehr N als H zugesetzt, bezw. bei Verwendung reiner Gase entsprechende Volumina derselben.

Kl. 12i. Nr. 260141 vom 7/8. 1912. [20/5. 1913].

Elise Krüger, Lehrte b. Hannover, *Verfahren zur Beseitigung des in Kaliumsalzen vorhandenen Chlormagnesiums in fester Form durch Auslaugung mit Alkoholen.* Es werden drei kontinuierlich wirkende Löseapp. mit Stufenteilung kombiniert. Das chlormagnesiumhaltige Kaliumsalz passiert diese drei Apparate nacheinander. In jedem dieser Löseapp. findet ein Prozeß statt, bei dem die einmal gebrauchte Fl. wieder gewonnen und von neuem in den betreffenden Löseapp. eingeführt wird. Es begegnet in dem ersten Löseapp. das mechanisch bewegte Kaliumsalz k. oder w. Alkohol (Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Butyl-, Amyl- und Homologen), in dem zweiten wird Chlormagnesiumlauge zur Aufnahme des anhaftenden Alkohols von solcher Konzentration dem Kaliumsalz entgegengeführt, daß sie kein Chlorkalium, Steinsalz und Kieserit löst, die aber doch so viel W. enthält, daß bei der Dest. des gesamten A. die B. von sog. Krystallalkohol ($MgCl_2$ + x Alkohol) vermieden wird. In dem dritten Löseapp. wird aus dem Rest des Kaliumsalzes durch eine immer wiederkehrende Löselauge von geeigneter Zus. Chlorkalium ausgelöst.

Kl. 12n. Nr. 260470 vom 21/7. 1912. [23/5. 1913].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh. und Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von kolloidalen Metallen durch Zerstäuben mit Hilfe des elektrischen Funkens.* Es wurde gefunden, daß man unbegrenzt haltbare Lsgg. kolloidaler Metalle in gesättigten oder ungesättigten KW-stoffen leicht dadurch erhalten kann, daß man die Zerstäubung unter Zusatz einer geringen Menge von Kautschuk oder einer kautschukartigen M. vornimmt. An Stelle der KW-stoffe lassen sich mit demselben Erfolg ebenfalls andere kautschuklösende Mittel, wie Chlf., CCl_4, Äther usw., verwenden. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. kolloidaler Lsgg. von *Blei* und von *Kupfer*.

Kl. 12o. Nr. 260232 vom 17/7. 1912. [22/5. 1913].

Moritz Prager, Berlin, *Verfahren zur kontinuierlichen Darstellung von Essigsäure*, dadurch gekennzeichnet, daß man den essigsauren Kalk unter fortwährendem Versetzen mit Schwefelsäure eine Reihe hintereinander geschalteter, beheizter Zersetzungskammern unter starkem Durchmischen passieren läßt, worauf man die Reaktionsmasse, bevor sie in den durch die B. des hydratierten Gipses veranlaßten

zähen Zustand übergeht, auf einer ebenen Platte unter weiterer Erhitzung innig durchmischt, um sie dann die nächsten Zersetzungskammern passieren zu lassen, bis der verbleibende Gipsrückstand endlich aus der letzten Kammer abgeführt wird. An Stelle der Schwefelsäure kann Bisulfat verwendet werden.

Kl. 12o. Nr. 260562 vom 4/5. 1912. [26/5. 1913].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Mesohalogenanthracen-β-monosulfosäure.* Es hat sich gezeigt, daß sich das *Mesodichloranthracen* leicht u. in äußerst glatter Weise in die *Mesodichloranthracen-β-monosulfosäure* überführen läßt, wenn man die Sulfierung mittels der erforderlichen Menge Schwefelsäurechlorhydrin vornimmt, zweckmäßig bei Anwesenheit eines indifferenten Verdünnungs-, bezw. Lösungsmittels. Die *Dichloranthracenmonosulfosäure* bildet ein gelbes, in W. zll. Pulver; die wss. Lsg. zeigt eine schöne blaue Fluorescenz. Die *Dibromanthracenmonosulfosäure* hat ähnliche Eigenschaften.

Kl. 12o. Nr. 260563 vom 24/5. 1912. [26/5. 1913].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Chlorbenzoldisulfosäure*, darin bestehend, daß man *p-Chlorbenzolsulfochlorid* mit Schwefelsäuremonohydrat erhitzt. Die *Chlorbenzoldisulfosäure* ist ein wertvolles Ausgangsmaterial für die Herst. von Zwischenprodd. der Farbstoffgewinnung. Ihr Natriumsalz ist in W. ll.

Kl. 12p. Nr. 260233 vom 22/6. 1911. [23/5. 1913].

Hermann Oldenberg und **Babette Oldenberg**, Göttingen, *Verfahren zur Darstellung hydrierter Alkaloide der Morphingruppe*, darin bestehend, daß man Alkaloide der Morphingruppe mit molekularem Wasserstoff in Ggw. von kolloidalem Palladium als Katalysator behandelt. *Hydromorphin*, $C_{17}H_{21}NO_3, H_2O$, farblose Nadeln aus A. oder Methylalkohol, F. 155—157° (Zers.). Große Prismen aus h. Aceton oder viel h. Chlf., mkr. Prismen aus viel h. Bzl. Gibt die Rkk. nach Fröde, Husemann Marquis u. mit $FeCl_3$ in gleicher Weise wie Morphin; Silbernitrat wird sofort reduziert. — *Chlorhydrat*, $C_{17}H_{21}NO_3, HCl$, mkr. Prismen, ll. in W. Das Sulfat ist schwer krystallisiert zu erhalten. Das Hydromorphin hat die gleiche Wrkg. wie Morphin, sie tritt jedoch etwas später ein u. hält länger an; ferner tritt Gewöhnung viel schwerer ein. — *Hydrokodein* krystallisiert aus W. oder sehr verd. Methylalkohol mit 1 Mol. H_2O in rhombischen Oktaedern, F. 62—63°; gibt die Farbenrkk. nach Fröhde und Hesse. Beim *Hydrokodein* ist die erregende Wrkg. weniger ausgeprägt als beim *Kodein* bei mindestens gleicher narkotischer Wrkg. — *Tetrahydrothebain*, amorpher, weißer Nd., unl. in W., ll. in organ. Fll., gibt mit H_2SO_4 eine Violettfärbung, die beim Erwärmen dunkel wird, mit konz. HNO_3 eine Gelbfärbung. *Chlorhydrat*, Prismen aus W.; *Bitartrat*, erhalten durch Reduktion von *Thebainbitartrat*, sll. in k. W. und A., l. in h. W. und A. Tetrahydrothebain erzeugt im Gegensatz zum Thebain keinen Starrkrampf.

Kl. 12p. Nr. 260327 vom 14/4. 1912. [15/5. 1913].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Indol*, dadurch gekennzeichnet, daß man *Indoxyl* oder dessen *Carbonsäure* mit Ätzalkalien oder deren Gemischen mit Erdalkalihydroxyden in Ggw. von W. auf höhere Tempp., zweckmäßig über 200°, bis zur Zers. der anfänglich gebildeten indigoiden Farbstoffe erhitzt und aus dem gebildeten Reaktionsprod. das *Indol* durch Dest., zweckmäßig unter vermindertem Druck, abtrennt. Man erhält nach diesem Verf. eine Ausbeute an Indol von 20% und darüber von der angewandten Indoxylsäure.

Kl. 12p. Nr. 260757 vom 20/2. 1912. [6/6. 1913].

Siegfried Weissbein, Charlottenburg, *Verfahren zur Herstellung von wasserlöslichen Fluorleimverbindungen*, dadurch gekennzeichnet, daß man wss. Lsgg. von Leim oder Leimpepton bei gewöhnlicher oder mäßig erhöhter Temp. mit wss. oder alkoh. Fluorwasserstoffsäure behandelt und gegebenenfalls die entstandenen fluorhaltigen Prodd. aus der wss. Lsg. durch Alkohol ausfällt. Die Prodd. sollen in der Therapie verwendet werden.

Kl. 12q. Nr. 260234 vom 18/5. 1912. [15/5. 1913].

E. Merck, Darmstadt, *Verfahren zur Darstellung von N-Monoalkylderivaten des p-Aminophenols*, darin bestehend, daß man *Hydrochinon* mit primären aliphatischen Aminen, mit oder ohne Zusatz von Kondensationsmitteln, bei erhöhter Temp. behandelt. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Herst. von *N-Methyl-p-aminophenol* aus *Hydrochinon* und *Methylamin* unter Anwendung verschiedener Kondensationsmittel.

Kl. 12q. Nr. 260235 vom 2/3. 1912. [17/5. 1913].
(Zus.-Pat. zu Nr. 245756; C. 1912. I. 1522.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von neutral reagierenden wasserlöslichen Derivaten des 3,3'-Diamino-4,4'-dioxyarsenobenzols*, darin bestehend, daß man Formaldehydsulfoxylat und Alkali auf die Salze des *3,3'-Diamino-4,4'-dioxyarsenobenzols* mit SS., bezw. auf die freie Base ohne Alkalizusatz, in Ggw. von Alkoholen einwirken läßt. Die hiernach erhältlichen Verbb. aus *Formaldehydsulfoxylat* und *3,3'-Diamino-4,4'-dioxyarsenobenzol* sind reiner und besitzen eine geringere Toxizität als die nach dem Verf. des Hauptpatents gewonnenen Prodd.

Kl. 12q. Nr. 260328 vom 6/2. 1912. [17/5. 1913].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Chlorsubstitutionsprodukten von Indophenolen und indophenolartigen Körpern oder deren Leukoverbindungen*, darin bestehend, daß man diese Körper mit Chlor oder Chlor entwickelnden Mitteln behandelt. Chlorsubstitutionsprodd. von Indophenolen oder Leukoindophenolen wurden bisher nur durch Verwendung von bereits chlorierten Komponenten bei der Herst. der Indophenole erhalten. Es wurde nun gefunden, daß man, trotz der leichten Zersetzlichkeit der Leukoindophenole, durch Behandeln derselben mit Chlor in Ggw. eines Verdünnungsmittels zu Chlorsubstitutionsprodd. gelangen kann. *4-Dimethylamino-4'-oxydiphenylamin* liefert, in Salzsäure suspendiert, mit Chlor in nahezu quantitativer Ausbeute das salzsaure Salz des *Dichlor-4-dimethylamino-4'-oxydiphenylamins*, zum Teil löslich in W. mit brauner Farbe, ein Teil bleibt als Base ungelöst. Die Base ist sl. in Chlf., Bzl., ll. in A., ll. in Säuren und Alkalilauge, unl. in Soda; durch Oxydation gibt sie das entsprechende Indophenol.

Die Leukoverb. des Einwirkungsprod. von *p-Nitrosophenol* auf *Carbazol* gibt ein Chlorleukosubstitutionsprod., swl. in Bzl., l. in A. und Aceton. Die Lsg. in H_2SO_4 ist blau. Die Lsg. des durch Oxydation erhältlichen Prod. in Chlf. ist rot. Die *Dichlorleukoverb.* des Einw.-Prod. von *p-Nitrosophenol* u. *Carbazol* ist ein bläulichbraunes Pulver, swl. in Bzl., l. in A. und Aceton, die Lsg. in H_2SO_4 ist schwach blau. Die Lsg. des durch Oxydation erhaltenen Prod. in Chlf. ist violett. Das Einw.-Prod. aus *p-Nitrosophenol* und *N-Äthylcarbazol* liefert als Leukoverb. in o-Dichlorbenzol mit Chlor behandelt das Chlorhydrat eines Dichlorleukosubstitutionsprod. von blaugrauer Farbe, das sich in H_2SO_4 unter HCl-Entw. blaugrün auflöst, swl. in Bzl., l. in A. Die Lsg. des durch Oxydation erhältlichen Prod. in Chlf.

ist violett. Das *Trichlorleukoderivat* aus dem Einw.-Prod. aus *p-Nitrosophenol* u. *Carbazol* ist ein blaugrünes Pulver, l. in A., swl. in Bzl. die Lsg. in H_2SO_4 ist blau; die Lsg. des durch Oxydation erhältlichen Prod. in Chlf. ist fuchsinrot.

Kl. 12q. Nr. 260329 vom 29/5. 1912. [17/5. 1913].
(Zus.-Pat. zu Nr. 260328; s. vorst. Ref.)

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Bromsubstitutionsprodukten von Indophenolen und indophenolartigen Körpern oder deren Leukoverbindungen*, darin bestehend, daß man diese Körper mit Brom oder Brom entwickelnden Mitteln behandelt. Das *Monobrom*derivat aus dem Einw.-Prod. von *p-Nitrosophenol* u. *Carbazol* ist als Bromhydrat ein graues Pulver, aus dem durch Alkalilauge die freie Leukobase erhältlich ist. Das hieraus durch Oxydation entstehende Prod. löst sich in Chlf. rot. Das entsprechende *Dibromderivat* verhält sich analog. *4-Dimethylamino-4'-oxydiphenylamin* liefert das grünliche Bromhydrat des *Monobrom-4-dimethylamino-4'-oxydiphenylamins*, l. in A. in H_2SO_4 mit trüber, grünlichgrauer Farbe, das entsprechende *Indophenol* löst sich in Chlf. prachtvoll blau. *4-Phenylamino-4'-oxydiphenylamin* liefert das grüne Bromhydrat des *Dibrom-4-phenylamino-4-oxydiphenylamins*, l. in H_2SO_4 unter HBr-Entw. mit blauer Farbe, das entsprechende Indophenol löst sich in Chlf. blauviolett.

Kl. 12q. Nr. 260379 vom 17/3. 1912. [21/5. 1913].

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a/Rh., *Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten aus Phenolsulfosäuren*, darin bestehend, daß man diese unter vermindertem Druck für sich oder unter Zusatz von kondensationsbefördernden Mitteln erhitzt und die so erhaltenen Prodd. gegebenenfalls noch bei gewöhnlichem Druck mit kondensierenden Mitteln nachbehandelt. Als kondensierend wirkende Mittel können z. B. Phosphortrichlorid oder Thionylchlorid benutzt werden. Die so erhaltenen Prodd. bilden dicke sirupöse, anscheinend höher molekulare, nichtkrystallisierende Stoffe, von denen einige in der Kälte erstarren. Ihre Alkalisalze sind farblos, amorph, in W. ll.; die freien SS. sowohl, wie die Salze bei Ggw. von SS. liefern, als Gerbmittel verwandt, ein festes, weißes, volles Leder von großer Weichheit und Geschmeidigkeit. — *Phenol-p-sulfosäure* liefert beim Erhitzen auf 130° bei 20 mm Druck in 24 Stdn. ein Prod., das Leimlsg. fällt; mit Natronlauge neutralisiert und zur Trockne verdampft erhält man ein weißes, ll. Pulver, dessen wss. Lsg. durch Eisenchlorid rotviolett gefärbt wird. Ein ähnliches Prod. gewinnt man aus dem durch Sulfieren von Phenol erhältlichem Gemisch von *Phenol-p-* und *-o-sulfosäure*.

Kl. 12q. Nr. 260471 vom 25/11. 1911. [23/5. 1913].
(Zus.-Pat. zu Nr. 252157; C. **1912**. II. 1589.)

J. D. Riedel, Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zur Darstellung des Isovalerylglykolsäurethymolesters*, dadurch gekennzeichnet, daß man die Isovaleriansäure mit Thymol nach bekannten Methoden zu dem Isovalerylglykolsäurethymolester vereinigt. Der *Isovalerylglykolsäurethymolester*, $(C_3H_7)(CH_3)C_6H_3 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$, wird erhalten durch Erhitzen von *Chloressigsäurethymolester* mit *isovaleriansaurem Na* oder durch Einw. von *Isovalerianchlorid* oder von *Isovaleriansäureanhydrid* auf *Glykolsäurethymolester*. Der Ester ist eine gelbliche Fl., $Kp._{19}$ 207—209°, D. 1,037. Der *Chloressigsäurethymolester* wird durch Kondensation von *Thymol* u. *Chloressigsäure* mittels Phosphoroxychlorid oder durch Einw. von *Chloracetylchlorid* auf *Thymol* erhalten.

Kl. 12q. Nr. 260886 vom 12/10. 1910. [7/6. 1913].

J. D. Riedel, Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Lecithin*, da-

durch gekennzeichnet, daß man trockenes *Eigelb* oder aus diesem dargestelltes *Lecithalbumin* mit Methylalkohol bei gewöhnlicher Temp. extrahiert. Man erhält nach diesem Verf. ein haltbareres und reineres *Lecithin*, als nach den bekannten Verff.

Kl. 12r. Nr. 260060 vom 27/10. 1912. [17/5. 1913].

F. Raschig, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren und Apparat zur ununterbrochenen Destillation.* Es wird das zu destillierende Öl (Teer) hintereinander durch zwei oder mehrere Apparate geführt, von denen jeder folgende unter schwächerem Druck gehalten wird als der vorhergehende, wobei durch Einschaltung von offenen Ausgleichsgefäßen zwischen den einzelnen Apparaten dafür gesorgt ist, daß in jeden folgenden App. sich genau so viel Fl. einzieht, wie der vorhergehende ablaufen läßt.

Kl. 16. Nr. 260747 vom 28/4. 1910. [5/6. 1913].

(Die Priorität der amerikanischen Anmeldung vom 14/5. 1909 ist anerkannt.)

Leonard Roberts Coates, Baltimore, V. St. A., *Künstliches Düngemittel, bestehend aus einer sterilisierten Bakteriennahrung, der Reinkulturen von Pflanzennahrung erzeugenden Bakterien zugesetzt sind*, dadurch gekennzeichnet, daß zur Zerstörung von für das Pflanzenwachstum schädlichen Toxinen geeignete Bakterien beigemischt werden. Zunächst wird dem Boden eine genügende Menge Ätzkalk zugeführt, um ihn alkalisch zu machen. Sodann wird eine Reinkultur von Proteus vulgaris (aus Trümmergestein stammend), eine solche von einer Azotobaktergruppe und eine dritte von einer Unterklasse von Radicicola hergestellt. Hierauf wird sterilisiertes Knochenmehl mit diesen Kulturen gesättigt, Bakterien der Coligruppe zugefügt und die Mischung in den Boden gedrillt.

Kl. 17g. Nr. 259877 vom 9/11. 1911. [16/5. 1913].

Hermann Barschall, Charlottenburg, *Verfahren und Vorrichtung zur Zerlegung der Luft in Sauerstoff und Stickstoff beliebiger Reinheit*, dadurch gekennzeichnet, daß man nur einen Teil der verflüssigten Frischluft entweder vor oder nach der Entspannung zum Vakuum leitet, den anderen Teil aber in die Rektifikationssäule führt, zum Zwecke, den Betrieb der Kolonne kontinuierlich zu machen.

Kl. 21f. Nr. 259951 vom 14/4. 1912. [17/5. 1913].

Moore-Licht Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren und Einrichtung zur Erzeugung und Aufrechterhaltung einer konstanten Leuchtfarbe in Vakuumleuchtröhren*, dadurch gekennzeichnet, daß die aus den Elektroden oder der Gefäßwand stammenden oder in dem Rohr zurückgebliebenen, das Licht verändernden Verunreinigungen des Füllgases mittels Hilfselektroden durch deren kathodische Verstäubung oder Verdampfung unter Einfluß der Stromwärme absorbiert oder chemisch gebunden und dadurch unwirksam gemacht werden.

Kl. 22a. Nr. 260601 vom 18/1. 1912. [3/6. 1913].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin-Treptow, *Verfahren zur Darstellung eines roten, besonders zur Bereitung von Farblacken geeigneten Monoazofarbstoffs* durch Kombination von diazotiertem *3,4,5-Trichloranilin* mit *2-Naphthol-3,6-disulfosäure.*

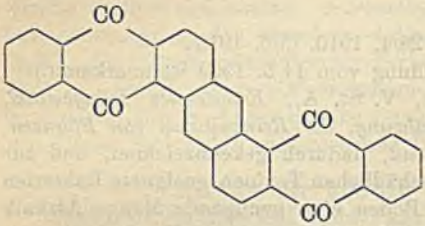
Kl. 22a. Nr. 260661 vom 23/11. 1910. [3/6. 1913].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung eines substantiven Baumwollfarbstoffs*, darin bestehend, daß man *p-Amino-*

benzylsulfosäure mit *p-Aminobenzoyl-2,5,7-aminonaphtholsulfosäure* kombiniert und den so erhaltenen Farbstoff nach erfolgter Diazotierung mit β-Naphthol kuppelt. Der Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle in sehr reinen und farbkräftigen Orangetönen an.

Kl. 22b. Nr. 260662 vom 30/11. 1911. [6/6. 1913].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten der Anthracenreihe*, dadurch gekennzeichnet, daß man *ω-Dihalogenmethylanthrachinone*, bezw. deren eine oder mehrere ω-Dihalogenmethylgruppen enthaltenden Derivate, z. B. des Dianthrachinonyls, mit Jodalkalien behandelt. *ω-Dibrom-2-methylanthrachinon* gibt beim Erhitzen mit NaJ und Aceton das *Bis-2-anthrachinonyläthylen* (*Diphthaloylstilben*). Diese Verb. ist identisch mit dem in der Patentschrift 199756 (C. **1908**. II. 460) beschriebenen Farbstoff, dem dort irrtümlicherweise die Formel $C_{30}H_{14}O_4$ und die nebensteh. Konstitution zugeschrieben ist und der durch Behandeln von *2-Methylanthrachinon* oder dessen in der Seitenkette halogenierten Derivaten mit kondensierenden Mitteln, wie Ätzalkalien entsteht. Beim Erhitzen von *ω,ω'-Tetrabrom-2,2'-dimethyl-1,1'-dianthrachinonyl* mit NaJ und Aceton erhält man *Diphthaloylphenanthren*, orangerotes Pulver, l. in organischen Fll. mit gelber bis braungelber Farbe, wl. in Bzl. aus Nitrobenzol scheidet er sich undeutlich krystallinisch ab, er färbt Baumwolle aus der Küpe braunorange. *1-Brom-ω-dibrom-2-methylanthrachinon* liefert *Bis-1-brom-2-anthrachinonyläthylen.*

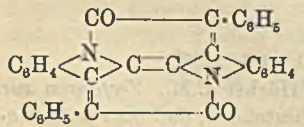


Kl. 22b. Nr. 260765 vom 28/12. 1911. [7/6. 1913].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh. und Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von 1,2,4-Purpurin-3-carbonsäure*, dadurch gekennzeichnet, daß man *1,2-Alizarin-3-carbonsäure* mit oxydiereden Mitteln behandelt. Die so erhältliche *1,2,4-Purpurin-3-carbonsäure* ist ein rotes Pulver, l. in h. W. mit oranger Farbe. Die Lsg. in verd. Natronlauge und Ammoniak sind gelbstichig rot. Die Lsg. in H_2SO_4 ist gelbsichig rot und wird auf Zusatz von Borsäure blaustichig rot und zeigt dann starke rote Fluorescenz. Aus Chlf. krystallisiert die Purpurincarbonsäure in roten, glänzenden Blättchen, die unter Kohlensäureabspaltung bei 222—224° schmelzen, in dem sie in *Purpurin* übergehen. Das Prod. ist identisch mit der in der Literatur *Pseudopurpurin* genannten Verb.

Kl. 22e. Nr. 260243 vom 3/10. 1911. [21/5. 1913].
(Zus.-Pat. zu Nr. 259145; C. **1913**. I. 1743.)

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Basel, *Verfahren zur Herstellung roter Kondensationsprodukte aus Indigo, dessen Homologen und Substitutionsprodukten.* Man gelangt zu roten Kondensationsprodd., wenn man arylierte Fettsäurehalogenide vom Typus Aryl-$(CH_2)_x$CO-Halogen, wie z. B. *Phenylessigsäurechlorid* auf *Indigo* oder dessen Derivate einwirken läßt. — Das Kondensationsprod. aus Indigo u. Phenylessigsäurechlorid von der Zus. $C_{32}H_{18}N_2O_2$ hat wahrscheinlich nebensteh. Konstitutionsformel; es bildet glänzende, rote Kryställchen, in W., verd. Alkalien und SS. unl.; in h. Xylol, Toluol u. Nitrobenzol mit carminroter



Farbe und intensiv gelber Fluorescenz l.; Lsg. in konz. Schwefelsäure gelborange mit intensiv gelber Fluorescenz; Lsg. in 24%ig. Oleum intensiv orange, beim Erwärmen erfolgt Sulfurierung. Die Sulfosäure färbt Wolle und Seide aus saurem Bade in carminroten Nuancen. — Die Patentschrift enthält noch Beispiele für die Kondensation von *Dibromindigo* und von *Tetrabromindigo* mit Phenylessigsäurechlorid.

Kl. 22f. Nr. 260428 vom 16/4. 1912. [19/5. 1913].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Überführung von Küpenfarbstoffen der Anthracenreihe in eine zur Verwendung als Pigmentfarben besonders geeignete Form*, dadurch gekennzeichnet, daß man die abgeschiedenen Hydroverbb. der genannten Farbstoffe bei Ggw. von W. nur allmählich an der Luft oxydiert. Man kann zu diesem Zweck die abgeschiedene Hydroverb. — am einfachsten als alkal., hydrosulfithaltigen Teig, wie er durch Abfiltrieren der aus der Farbstoffküpe abgeschiedenen Hydroverb. erhalten wird — im offenen Gefäß langsam an der Luft umrühren, durchkneten oder in ähnlicher Weise allmählich mit der Luft zusammenbringen. Man erhält hierbei die Farbstoffe in anderer Form, als wenn man sie in der üblichen Weise durch Einleiten von Luft in die h. Lsgg. der Hydroverbb. rasch ausbläst.

Kl. 23a. Nr. 259966 vom 12/1. 1912. [17/5. 1913].

Heinrich Paul Rosenkranz, Hamburg, *Verfahren zum Waschen und zur Geruchverbesserung von aus Abwässern, insbesondere von Schlachthäusern und Metzgereien, abgeschiedenen Fetten*, dadurch gekennzeichnet, daß man den fetthaltigen Wasserspiegel des die Abwässer aufnehmenden Fettscheiders auf oder unter den Abwassereinlauf des letzteren senkt und die fetthaltige Schicht in dieser Lage mit den im Betriebe abfallenden reineren Waschwässern, die keine Sinkstoffe enthalten, oder mit reinem W. wäscht und die übelriechenden Gase absaugt.

Kl. 23b. Nr. 260697 vom 29/3. 1911. [5/6. 1913].

Montanwachs-Fabrik, G. m. b. H., Hamburg, *Verfahren zur Verarbeitung von Braunkohlenbitumen.* Das Braunkohlenbitumen wird vor der Dest. nach einem der bekannten Verff. in harzartige Bestandteile u. entharztes Bitumen zerlegt u. jeder der Komponenten allein der Dampfdest. mit oder ohne Vakuum unterworfen.

Kl. 26a. Nr. 260477 vom 17/4. 1912. [17/5. 1913].

Arthur Wilhelmi, Beuthen, O.-S., *Verfahren zur Erzeugung von reinem Methan aus Methan enthaltendem Brenn- oder Leuchtgas.* Das Gasgemisch wird ohne Zumischung von Luft, Sauerstoff oder anderen Gasen über auf bestimmte Tempp. gebrachte sauerstoffabgebende Substanzen, wie Kupferoxyd, geleitet, um Wasserstoff und Kohlenoxyd in W. und Kohlensäure überzuführen, wonach die anderen Gasbestandteile durch Kondensation, Absorption oder Verflüssigung abgeschieden werden.

Kl. 29b. Nr. 260479 vom 16/9. 1911. [19/5. 1913].

Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G., Elberfeld, *Verfahren zur Herstellung von Textil- und anderen Fäden, Bändern, Films usw. aus Viscose.* Es werden Fällbäder verwendet, welche unter Umständen direkt Cellulose fällen, u. denen außer Glucose oder ähnlich wirkenden Stoffen eine geringe Menge eines Zinksalzes zugesetzt, oder in denen eine geringe Menge eines Zinksalzes gebildet worden ist.

Kl. 29b. Nr. 260650 vom 19/5. 1908. [31/5. 1913].

Hanauer Kunstseidefabrik, G. m. b. H., Groß-Auheim, *Verfahren zur Her-*

stellung konzentrierter, ammoniakarmer Kupferoxydammoniakcelluloselösungen mit Hilfe von Kupferoxydhydrat oder basischen Kupfersalzen, konz. Ammoniakflüssigkeit u. Cellulose, dadurch gekennzeichnet, daß man die Komponenten in Ggw. von Eisstücken aufeinander einwirken läßt. Während man bisher auf 1 kg Cellulose etwa 3 kg NH_3 brauchte, genügt nach dem neuen Verf. 1 kg NH_3.

Kl. 30h. Nr. 260481 vom 1/2. 1912. [20/5. 1913].

F. Hoffmann-La Roche & Co., Grenzach, Baden, *Verfahren zur Darstellung eines festen, als Schlafmittel verwendbaren Präparates aus Orangenblättern.* Trockene *Orangenblätter* werden mit W. ausgezogen und der Auszug bei niederer Temp. zweckmäßig im Vakuum zu einem dicken Sirup eingeengt. Beim Versetzen des Rückstandes mit hochprozentigem A. erhält man ein graugelbes Pulver, das abfiltriert und getrocknet wird. Dieses besitzt einen nicht unangenehmen, zunächst süßlichen, dann etwas bitter werdenden Geschmack.

Kl. 30h. Nr. 260527 vom 18/11. 1910. [24/5. 1913].

Carl Schindler, Berlin, *Verfahren zur Herstellung eines Dioxydiaminoarsenobenzolpräparates*, dadurch gekennzeichnet, daß man *Jodipin* (Jodsesamöl) mit *Dioxydiaminoarsenobenzolchlorhydrat* verreibt.

Kl. 40b. Nr. 260484 vom 12/5. 1912. [17/5. 1913].

Thomas Abraham Bayliss, Warwick, und **Byron George Clark**, North Kensington, London, Großbrit., *Legierung aus Zink, Aluminium und Blei*, dadurch gekennzeichnet, daß die Bestandteile in Mengenverhältnissen zwischen 99,1—99,9% Zink, 0,001—0,9% Aluminium u. 0,01—0,9% Blei vorhanden sind. Das erhaltene Metall ist außerordentlich zähe und fest, es ist hämmerbar und geeignet zum Pressen u. dgl., sowie zur Herst. von Bändern, Drähten u. dgl. Es kann auf große Längen ausgewalzt werden.

Kl. 48a. Nr. 260304 vom 12/12. 1911. [17/5. 1913].

Ernst Näf, Tägerwilen, Schweiz, *Verfahren zur Erzielung von Färbungen auf Zinn*, dadurch gekennzeichnet, daß man angeätztes Zinn in einer verd., alkal. Zinnlsg. zur Anode macht und eine anodische Stromdichte, welche dauernde Passivierung des Zinns bewirkt, bis zur Entstehung der Farben einwirken läßt.

Kl. 48d. Nr. 260092 vom 1/5. 1912. [13/5. 1913].

Curt Dittrich, Leipzig, *Verfahren zum Rotfärben verkupferter oder kupferner Gegenstände durch Eintauchen in geschmolzene salpeter- oder salpetrigsaure Salze oder Gemische dieser mit anderen Salzen*, dadurch gekennzeichnet, daß man die Waren vor dem Eintauchen erst mit einem galvanischen Überzug von Blei oder Bleisuperoxyd versieht.

Kl. 53e. Nr. 260034 vom 20/7. 1911. [17/5. 1913].

Christian H. Meister, München, *Verfahren zum Eindicken von Flüssigkeiten*, indem man diese über in einem Behälter angeordnete Einsatzkörper rieseln läßt, dadurch gekennzeichnet, daß nur der unterste Einsatzkörper direkt beheizt wird, während die aus der Fl. entwickelten Dämpfe zur Heizung der übrigen Einsatzkörper derart benutzt werden, daß sie jeweils an den von der Eindickflüssigkeit überzogenen Flächen der Einsatzkörper entgegengesetzten Flächen von unten nach oben entlang geführt werden.

Kl. 53i. Nr. 260681 vom 21/12. 1911. [5/6. 1913].

Naamlooze vennootschap algemeene uitvinding exploitatie Maatschappij, Amsterdam, *Verfahren zur Herstellung von Phosphatid-Eiweißverbindungen aus*

Fischen, dadurch gekennzeichnet, daß man Fische in w. W. bei einer Temp. von 40—60° extrahiert, den Extrakt durch Filtration zweckmäßig nach Zusatz einer Mischung von Tierkohle und Kieselgur von Fett und den Schleimsubstanzen befreit, in das Filtrat schweflige S. einleitet oder eine wss. Lsg. von Schwefeldioxyd hinzufügt, hierauf die in der schwefligen S. unl. muzinähnlichen Substanzen zweckmäßig bei Ggw. von Kieselgur abfiltriert durch einen alkal. reagierenden Stoff die schweflige S. abstumpft und den Nd. nach dem Abpressen in der üblichen Weise trocknet und gegebenenfalls vermahlt.

Kl. 55c. Nr. 260306 vom 27/1. 1912. [17/5. 1913].

Frederick William Dobson, Tamworth, Großbrit., *Verfahren zum Bleichen von Cellulose.* Die Cellulose wird in einer drehbaren, geschlossenen Trommel mit einem derart konz. Bleichmittel vermischt, daß die Bleichlsg. von der trockenen Cellulose aufgesaugt werden kann.

Kl. 78c. Nr. 260311 vom 29/10. 1910. [17/5. 1913].

Vereinigte Cöln-Rottweiler Pulverfabriken, Berlin, *Verfahren zur Herstellung schlagwettersicherer Sprengstoffe*, dadurch gekennzeichnet, daß Alkalisalze der *Nitrokresolsulfosäuren*, insbesondere das Ammoniumsalz, mit Alkalinitraten mit oder ohne Zusatz von *Trinitrotoluol* oder anderen Sprengstoffkomponenten vermengt werden.

Kl. 78c. Nr. 260312 vom 13/12. 1910. [17/5. 1913].
(Zus.-Pat. zu Nr. 260311; s. vorst. Ref.)

Vereinigte Cöln-Rottweiler Pulverfabriken, Berlin, *Verfahren zur Herstellung schlagwettersicherer Sprengstoffe.* An Stelle der im Hauptpatent benutzten Alkalisalze der Nitrokresolsulfosäuren lassen sich auch die Alkalisalze der *Mononitrophenolsulfosäuren* in gleicher Weise verwerten.

Kl. 78c. Nr. 260313 vom 9/12. 1911. [17/5. 1913].
(Zus.-Pat. zu Nr. 260311; s. vorst. Reff.)

Vereinigte Cöln-Rottweiler Pulverfabriken, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Sprengstoffen.* Es wurde gefunden, daß auch durch Ammonsalpeter in Gemisch mit den Salzen genannter Sulfosäuren direkt detonierbare Sprengstoffgemische erhalten werden, die sogar nach dem Komprimieren ihre Detonationsfähigkeit beibehalten. Außer den Sulfonaten der Mononitrophenole u. entsprechenden Mononitrokresole eignen sich auch die Sulfonate der entsprechenden Binitroverbb., sowie die Metallsalze der nichtsulfonierten Nitrophenole und Nitrokresole aller drei Nitrierungsgrade.

Kl. 78c. Nr. 260604 vom 12/2. 1911. [24/5. 1913].

W. Eberlein, Santa Fé, D. F., Mexiko, *Verfahren zur Herstellung von porösen, rauchlosen Pulvern.* Der Pulvermasse werden während der Gelatinierung Nitrokohlenwasserstoffe zugesetzt, die nach der Fertigstellung des Pulvers ganz oder teilweise wieder herausgelöst werden.

Kl. 85a. Nr. 259414 vom 10/3. 1911. [5/5. 1913].

Victor Henri, **André Helbronner** und **Max von Recklinghausen**, Paris, *Vorrichtung zum Sterilisieren von Wasser mittels ultravioletter Strahlen*, gekennzeichnet durch die Anordnung des die Quecksilberlampe enthaltenden Kastens derart, daß lediglich der leuchtende Teil von dem senkrecht zur Lampenachse strömenden W. bespült wird, damit sämtliche Teile des W. von den sterilisierenden Strahlen getroffen werden.

Kl. 85a. Nr. 259415 vom 6/7. 1910. [5/5. 1913].

Arthur James Billows, Melbourne, *Vorrichtung zum Mischen von Gasen und Flüssigkeiten in abgemessenen Mengen*, bei welcher das Gas u. die Fl. unabhängig voneinander in kleinen und genau bestimmten Mengen in ein feststehendes Mischgefäß eingebracht werden und zwischen Gasbehälter und Mischkammer ein Ausdehnungsgefäß eingeschaltet ist, welches mit dem Mischgefäß durch ein Ventil in Verb. steht, das in gewissen Zeitabständen geöffnet wird. Die Verb. zwischen Ausdehnungsgefäß u. Mischkammer wird durch ein Rückschlagventil geöffnet oder geschlossen, so daß, wenn etwa ein Überschuß von Fl. sich in der Mischkammer angesammelt hat, dieser Überschuß in das Ausdehnungsgefäß überströmen kann.

Kl. 85a. Nr. 260653 vom 15/3. 1912. [9/6. 1913].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a/Rh. und Elberfeld, *Verfahren mittels Halogen oder unterhalogenigsaurer Salze sterilisiertes Wasser geruchsfrei und genußfähig zu machen*, dadurch gekennzeichnet, daß man das mit Halogen oder unterhalogenigsauren Salzen sterilisierte W. mit Wasserstoffsuperoxyd oder ihm ähnlichen Peroxyden oder Perverbindungen behandelt.

Kl. 85b. Nr. 259482 vom 17/10. 1911. [6/5. 1913].

Edmond Delhotel, Paris, *Verfahren und Vorrichtung zur Reinigung von Wasser durch Erhitzen unter gleichzeitiger Einwirkung von Luft* oder einem inerten Gas, dadurch gekennzeichnet, daß man die Luft- oder Gasmenge im ständigen Kreislauf durch die zu behandelnde Wassermasse hindurchtreibt, während letztere auf eine Temp. von 70—100° erwärmt wird.

Kl. 89c. Nr. 260505 vom 13/4. 1912. [17/5. 1913].
(Zus.-Pat. zu Nr. 254883; C. 1913. I. 364.)

J. D. Riedel, Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zur Entfernung des Kalis und Natrons aus Zuckersäften.* An Stelle der Rübenrohsäfte kommen andere Zuckersäfte, wie Dünn- und Dicksäfte, zur Verwendung.

Bibliographie.

Biltz, W., Ausführung quantitativer Analysen. Leipzig 1913. gr. 8. XI u. 139 SS. mit 1 Tafel und 13 Figuren. Mark 5.

Centnerschwer, M., Skizzen über die Geschichte der Chemie. Populär-wissenschaftliche Vorlesungen. (Russisch.) Odessa 1912. 8. 335 SS. mit Figuren. Mark 5,50.

Chlopin, G. W., Chemische Methoden der Untersuchung der Trink- u. fließenden Wässer. (Russisch.) St. Petersburg 1912. 8. 246 SS. mit 1 Tafel u. Figuren. Mark 6.

Engler, C., und **Höfer, H. v.**, Das Erdöl, seine Physik, Chemie, Geologie, Technologie und sein Wirtschaftsbetrieb. Herausgegeben unter Mitwirkung von S. Aisinmann, M. und E. Albrecht, D. Holde u. a. (5 Bände.) Band I: Chemie u. Physik des Erdöls, von **C. Engler**. Leipzig 1913. gr. 8. XVII u. 855 SS. mit 45 Figuren u. 19 Tabellen in Karton. Mark 50.

Band II u. III (soweit bisher erschienen). 1909—1911. 987 u. 1219 SS. mit zum Teil color. Tafeln u. Fig. Mark 102.

Schluß der Redaktion: den 16. Juni 1913.