Chemisches Zentralblatt.

1913 Band II. Nr. 5. 30. Juli.

Apparate.

K. Friedrich, *Über einige Neuerungen an Kohlerohröfen.* Es werden Abänderungen an Kohlerohröfen TAMMANNscher Ausführung mitgeteilt, welche besonders auf eine Verminderung des Kohleabbrandes hinzielen. Infolge der gesteigerten Haltbarkeit der Kohlenteile, sowie der besseren Regulierung des Stromdurchganges bei diesen Öfen bereitet die Einhaltung konstanter Tempp. auch über längere Zeiträume hinweg so gut wie keine Schwierigkeit mehr. — Schließlich werden noch einige Bemerkungen über die Vorrichtungen zur Regulierung des Heizstromes gemacht. (Metall u. Erz, Neue Folge der „Metallurgie" **10**. 511—15. 8/6. Metallhüttenmänn. Inst. Techn. Hochschule Breslau.) BLOCH.

F. Mach, *Zweiteilige Saugflasche zum getrennten Auffangen von Fällungs- und Waschflüssigkeiten.* Die *Flasche* (Fig. 1) ist dicht unter dem Saugstutzen durchschnitten und geschliffen. Zum Dichten ist eine passende Kautschukscheibe mit Zunge *B* zwischen die Schliffflächen gelegt. Ist das Absaugen der Fällungsfl. beendet, so zieht man die Zunge der Kautschukscheibe so weit heraus, daß Luft eindringen kann, hebt den Oberteil der Saugflasche ab u. setzt ihn auf einen zweiten mit gleicher Schliffläche versehenen Unterteil *C*, in welchem nun die Waschfl. aufgefangen wird. (Chem.-Ztg. **37**. 651. 29/5. Gr. Bad. Landw. Versuchsanst. Augustenburg i. B.) JUNG.

Fig. 1.

J. Marek, *Ein modifizierter Bormannscher Gasentwicklungsapparat.* Der *Gasentwicklungsapparat* (Fig. 2) braucht nicht, wenn er außer Betrieb ist, unter innerem Druck zu stehen, man kann mit ihm nach Belieben mit niedrigerem oder höherem Gasdruck arbeiten. Um ihn in Betrieb zu setzen, verbindet man *D* mit einem Gummischlauch, durch den man Luft in den App. bläst, um einen Teil der Säure nach *B* zu drücken. Dann schließt man den Schlauch. Wird nun *E* geöffnet, so kommt die S. auf dem Wege *m-n-p* zum Entwicklungsmaterial. Soll die Gasentw. nur auf kurze Zeit

Fig. 2.

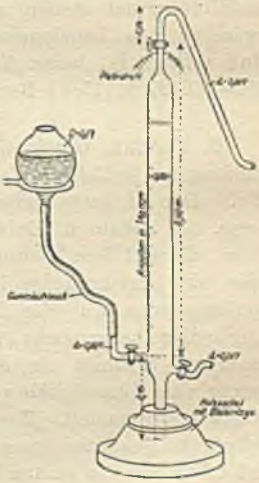


Fig. 3.

unterbrochen werden, so schließt man nur den Gashahn, wird aber der Apparat längere Zeit außer Betrieb gesetzt, so soll er vom inneren Druck entlastet werden. Man öffnet den Gummischlauch. Soll frische S. nachgefüllt werden, so entfernt man *BC* (eventuell auch *F*), entleert *A*, setzt *BC* und *F* wieder auf und gießt durch *B* Säure ein. (Ztschr. f. anal. Ch. **52**. 419—21. 20/5. Agram.) JUNG.

J. S. **Agraz**, *Ein Apparat für Gasanalyse.* Der *gasanalytische App.* (Fig. 3) dient zugleich als Nitrometer, Volumenometer, Eudiometer und Gaspipette. Den Vertrieb des App. hat die Firma Verein. Fabrik. f. Laboratoriumsbedarf in Berlin übernommen. (Ztschr. f. anal. Ch. **52**. 418—19. 20/5. Chem. Lab. Geolog. Inst. Mexiko.) JUNG.

Clemens Grimme, *Apparat zur Stärkebestimmung nach Ewers.* Vf. beschreibt an der Hand von Abbildungen, betreffs deren auf das Original verwiesen wird einen App. zur gleichzeitigen Ausführung von 8 Beststs. Bezugsquelle: ALBERT DARGATZ, Hamburg 1, Pferdemarkt 66. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **25**. 726—27. 15/6. Hamburg. Lab. für Warenkunde des Inst. für angew. Botanik.) GRIMME.

Allgemeine und physikalische Chemie.

George Jaffé, *Zur Frage der Umwandlung von Elementen.* Referat über die neueren Verss., die Strahlung radioaktiver Substanzen als Hilfsmittel zu benutzen, um eine willkürliche Atomumwandlung herbeizuführen. Es werden besonders Beobachtungen von RAMSAY, COLLIE, PATTERSON und THOMSON aus der jüngsten Zeit besprochen. (Ztschr. f. angew. Ch. **26**. 329—30. 6/6. [8/5.].) BLOCH.

Fritz Ephraim, *Entgegnung auf die Notiz des Herrn F. Friedrichs.* Vf. führt aus, daß seine Anschauungen (S. 202) mit denen von FRIEDRICHS (S. 203) nicht im Widerspruch stehen, zumal da Vf. schon angegeben hatte, daß die Unterschiede zwischen den Tensionskurven der Ammoniakate und der Hydrate nur scheinbare sind infolge B., bezw. Nichtbildung gesättigter Lsgg. (Ztschr. f. physik. Ch. **83**. 257—59. 27/5. [15/4.] Bern. Anorgan. Lab. d. Univ.) GROSCHUFF.

O. Sackur, *Geschmolzene Salze als Lösungsmittel.* III. Mitteilung: *Der Dissoziationsgrad gelöster Salze.* (Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. **78**. 550. 564; C. **1912**. II. 998.) Der Vf. hatte früher nachgewiesen, daß in den verdünnten, schmelzflüssigen Lsgg. der Alkali- u. Erdalkalisalze das RAOULTsche Gesetz gilt, und daß die gel. Salze, die mit dem Lösungsmittel ein Ion gemein haben, normales Molekulargewicht oder eine geringfügige Dissoziation aufweisen. Zur genauen Best. dieses Dissoziationsgrades war die früher benutzte Methode nicht genau genug. Deswegen wurde dieselbe nunmehr verfeinert, dadurch daß zur Messung des vom Thermoelement erzeugten Stromes ein empfindliches Galvanometer verwendet wurde. Dadurch wurde eine Genauigkeit von $\pm 0{,}2^0$, d. h. von $1^0/_0$ der molekularen Schmelzpunktserniedrigung erzielt. Zur Verwendung kamen Lsgg. von *Silberchlorid* u. *Kupferchlorür* in geschmolzenem *Kaliumchlorid* u. *Natriumchlorid.* Die Resultate ergaben, daß beide Salze in beiden Lösungsmitteln einen von der Konzentration unabhängigen Dissoziationsgrad von etwa $10^0/_0$ bis zu etwa 1-n. Lsgg. besitzen. In größeren Konzentrationen treten deutliche Abweichungen von den einfachen Lösungsgesetzen auf.

Zur weiteren Unters. dieser schmelzflüssigen Lsgg. wurden Konzentrations-

ketten vom Typus $\underset{(\text{gel. in KCl})}{Ag|AgCl\,c_1|AgCl\,c_2|Ag}$ untersucht. Wiederum ergab sich innerhalb des erwähnten Konzentrationsbereiches die Gültigkeit der Lösungsgesetze mit einer Genauigkeit von mindestens 1%, also in diesem Falle die Gültigkeit der NERNSTschen Formel. Bei diesen Verss. wurden die beiden verschieden konz. Lsgg. durch ein Diaphragma aus unglasiertem Porzellan (Rosetiegel) getrennt. Ähnliche Ketten, nach dem Typus $\underset{(\text{gel. in geschm. KCl})}{Ag|AgCl\,c_1|CuCl\,c_2|Cu}$ erlaubten die Berechnung der Normalpotentiale der beiden Metalle Ag und Cu in den geschmolzenen Salzen bei etwa 800°. Diese Differenz erwies sich genau so groß wie in Wasser bei Zimmertemperatur, nämlich 0,28 Volt, also in diesem Falle unabhängig von der Natur des Lösungsmittels und der Temperatur. Die Unabhängigkeit vom Lösungsmittel ist bereits mehrfach in einzelnen Fällen gefunden worden (z. B. ABEGG und NEUSTADT, Ztschr. f. physik. Ch. **69**. 486; C. **1910**. I. 137), die Unabhängigkeit von der Temp. ist jedoch aus thermodynamischen Gründen nur zu erwarten bei Metallen, die keine erhebliche Thermokraft gegeneinander ausüben. Tatsächlich wurde gefunden, daß Ag und Cu zwischen 0 und 800° nur eine thermoelektrische Kraft von einigen Zehntelmillivolt besitzen. (Ztschr. f. physik. Ch. **83**. 297—313. 27/5. [1/4.] Breslau. Chem. Inst. d. Univ.) SACKUR.

W. B. Hardy, *Der Einfluß der chemischen Konstitution auf die Zwischenflächenspannung.* (Vgl. Proc. Royal Soc. London Serie A. **86**. 610—35; C. **1912**. II. 666.) Nach einigen theoretischen Darlegungen wird die Oberflächenspannung einer Fl., die mit einer anderen Fl. in Berührung steht, dadurch gemessen, daß die Tropfengröße dieser Fl. beim Ausfließen in der anderen Fl. bestimmt wird. Auf die verschiedenen Fll. in W. wird dann die Regel von RAMSAY und SHIELDS: $\gamma \cdot v^{2/3} = K(\tau - d)$ angewendet. Die Konstante K, die für nichtassoziierte Fll. im Durchschnitt gleich 2,21 ist, ergab sich für CS_2 zu 1,80, CCl_4 = 1,98, C_6H_6 = 2,07, *Toluol* = 2,03, *Octylen* = 2,20, *Cyclohexan* = 2,14, *Äthylbenzol* = 2,12 und *Octan* = 2,25. (Proc. Royal Soc. London Serie A. **88**. 303—13. 8/5. [19/10. 1912—16/1. 1913.*].) MEYER.

W. B. Hardy, *Die Spannung zusammengesetzter Flüssigkeitsoberflächen. II.* (Vgl. vorsteh. Ref.) Die Betrachtungen über die Oberflächenspannungen werden fortgesetzt. Eine kurze Wiedergabe ist nicht möglich. (Proc. Royal Soc. London Serie A. **88**. 313—33. 8/5. [19/10. 1912—16/1.* 1913.].) MEYER.

M. M. Garver, *Über die molekulare Konstitution der freien Oberflächen von Flüssigkeiten.* Die früher (Journ. of Physical Chem. **16**. 679; C. **1913**. I. 205) entwickelte Gleichung: $\frac{\gamma}{2\varepsilon} = \frac{\varrho}{m} \cdot RT$, wo γ die Oberflächenspannung, ϱ die D., m das Mol.-Gew. der Fl. und ε der molekulare Wirkungsbereich ist, wird weiter diskutiert. Die früher gemachte Folgerung, daß alle Fll. gleich stark *polymerisiert* sind, ist unzutreffend. Die Formel bezieht sich nur auf das Oberflächenhäutchen. Da diese Oberflächenschicht mit dem gesättigten Dampfe im Gleichgewichte steht, kann man in die oben gegebene Gleichung das Mol.-Gew. m einsetzen, das sich aus der Best. der DD. des gesättigten Dampfes ergibt. (Journ. of Physical. Chem. **17**. 386—89. Mai. [12/2.] State College, Pennsylvania.) MEYER.

Henry L. Doyle, *Kolloidale Suspensionen von Graphit.* Es wurde der Einfluß verschiedener Stoffe auf *Suspensionen von fein zerriebener Knochenkohle*, die 83,5% Asche enthielt, in *Wasser* und von *fein zerriebenem Achesongraphit in Wasser und in Öl* untersucht. Natriumoleat macht die Suspensionen in wss. Lsg. stabil,

während Zucker u. Gelatine nur geringe Wrkg. haben. Stoffe, wie NaCl, $Cu(NO_3)_2$, Na_2CO_3, Cl_2, CH_3COOH, HCl, die von Knochenkohle stark absorbiert werden, begünstigen die Suspensionsbildung nicht. Auch Jod übt weder in Benzol, noch in absol. A. einen günstigen Einfluß aus. Knochenkohle entfärbt eine gesättigte Jodlsg. in W. fast augenblicklich, während Graphit nur langsam wirkt. Eine hydrolysierte Ferriacetatlsg. hält Knochenkohle u. Graphit in W. in Suspension. Durch Hinzufügen von Ferrichlorid zu Gelatine, Tannin oder Catechulsgg. wird keine günstigere Wrkg. erzielt. Bessere Catechususpensionen erhält man, wenn man Ammoniak vor dem Erhitzen und nicht nach dem Erhitzen hinzufügt. Reibt man Graphit mit ammoniakalischen Catechulsgg. zusammen und schüttelt diese Mischung mit Eisenfeile u. Luft, so geht mehr Graphit in die Suspension als durch Catechu allein. Eine gute Graphitsuspension in W. erhält man durch Anwendung einer Lsg. von Casein in Natriumphosphat. Mit Harz und Schellack wird keine befriedigende Graphitsuspension in Öl gewonnen. Hingegen wirkt hier eine sehr geringe Menge von W. und Ferrihydroxyd sehr günstig, ebenso etwas Natriumoleat oder Magnesiumoleat und W. Ein gutes Verhältnis ist 15 ccm Öl, 0,1 g Na- oder Mg-Oleat und ein Tropfen W. Durch Erhitzen einer Eisenchloridlsg. mit Natriumoleat erhält man eine Eisenseife; durch Zusatz geringer Mengen dieser Eisenseife bilden sich ausgezeichnete Graphit-Ölsuspensionen. W. ist hierbei nicht notwendig. Eine sehr schöne Suspension von Graphit in Öl erhält man auch durch Zusatz eines klebrigen Prod., das durch Erhitzen von Paraffin an der Luft dargestellt wird. (Journ. of Physical Chem. **17**. 390—401. Mai. CORNELL Univ.) MEYER.

J. **Zenneck**, *Das Verhalten von Aluminiumventilzellen, besonders bei Hochfrequenz.* Die eine Elektrode der Ventilzelle bestand aus Al, die andere aus Pb; der Elektrolyt war 5% Ammoniumphosphat. Im ersten Stadium, dem Formierungsstadium, geht eine Zelle allmählich in den Zustand über, in dem sie den Strom in beiden Richtungen mit ganz verschiedener Amplitude hindurchläßt. Das Verhältnis $S_g : S_{eff}$ (S_g Gleichstromkomponente des Stromes, S_{eff} Effektivwert des durchgehenden Stromes) strebt einem konstanten Wert zu, der unabhängig von der Vorgeschichte der Zelle ist. Die Formierung erfolgt um so rascher, je höher die Stromdichte. Der Wert $S_g : S_{eff}$ im stationären Zustand ist ebenfalls um so höher, je größer die Stromdichte während des stationären Betriebes der Zelle ist. Da die Erhöhung der Stromdichte mittels einer Verkleinerung der Al-Oberfläche erreicht wird, so steigt der Wert von $S_g : S_{eff}$ nicht so stark, wie man allein nach der Vermehrung der Stromdichte erwarten sollte. Der Wert $S_g : S_{eff}$ ist daher kein unmittelbares Maß für die Güte der Ventilwrkg. Der stationäre Zustand ist dadurch charakterisiert, daß die Entformierung durch den Strom in der Durchlaßrichtung gerade kompensiert wird durch die Formierung des Stromes in der Drosselrichtung. Hieraus ergibt sich eine vollkommene Ventilwrkg. als unmöglich. Man kann auch noch bei einer Frequenz von 4000—10000 Schwingungen pro Sekunde gute Ventilwrkg. bekommen; doch erfordert sie dann eine große Stromdichte, die eine Kühlung der Al-Elektrode nötig macht. (Physikal. Ztschr. **14**. 535—40. 15/6. [27/5.] Danzig-Langfuhr. Physikal. Inst. d. Techn. Hochschule.) BYK.

C. W. **Bennett** und C. O. **Brown**, *Konzentrationsänderungen bei der Elektrolyse von Kupfersulfatlösungen.* Es war früher (Journ. of Physical Chem. **16**. 294—311; C. **1912**. II. 6) beobachtet worden, daß die Badspannung in einer Kupfersulfatlsg., die zwischen einer ruhenden Cu-Anode und einer rotierenden Cu-Kathode elektrolysiert wurde, bei konstantem Strome von der Umdrehungsgeschwindigkeit der Kathode abhängt. Eine genauere Unters. zeigt nun, daß die Badspannung bei einer

Stromdichte von 3,5 Amp. pro qdcm von 0,380 auf 0,410 V, bei 9,0 Amp. von 0,880 auf 0,930 V, bei 14 Amp. von 0,910 auf 1,000 V, bei 25,0 Amp. von 2,250 auf 2,450 V steigt, wenn die Umdrehungsgeschwindigkeit der Kathode von 1000 Umdrehungen in der Minute auf 5000 ansteigt. Vielleicht kann diese Änderung auf eine elektromotorische Gegenkraft zurückgeführt werden. Aber einige Messungen zeigten, daß diese nach Anlegung einer Stromdichte von 14 Amp. von 0,018 V bei 1000 Umdrehungen nur auf 0,022 V bei 5000 Umdrehungen anstieg. Zwischen der ruhenden und der rotierenden Cu-Elektrode tritt eine EMK. auf, die von 0,006 V bei 0 Umdrehungen auf 0,014 V bei 5000 Umdrehungen ansteigt. Diese Potentialdifferenz ist auf die verschiedene Korngröße des während der Elektrolyse niedergeschlagenen Kupfers zurückzuführen, die um so kleiner wird, je größer die Umdrehungsgeschwindigkeit ist. Messungen des Potentialsprunges der rotierenden Elektrode in Abhängigkeit von der Umdrehungsgeschwindigkeit bestätigten dies. (Journ. of Physical Chem. **17**. 373—85. Mai. Elektrochem. Lab. der CORNELL Univ.)
MEYER.

Eugène Fouard, *Über ein Gesetz der Tonometrie und seine Konsequenzen für die Ionentheorie.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **156**. 622—25; C. **1913**. I. 1321.) Der Dissoziationsgrad α eines in W. gelösten Elektrolyten berechnet sich nach RAOULT und ARRHENIUS, indem man die beobachtete Dampfdruckerniedrigung $\frac{f-f'}{fn}$ durch 0,185 dividiert. Die Zahl 0,185 ist der Grenzwert für einen nichtdissoziierten Stoff, von dem ein Grammolekül in unendlich verd. Lsg. enthalten ist, und zwar ist $0{,}185 = \frac{d'}{d} \cdot \frac{M}{100}$, wo $\frac{d'}{d}$ das Verhältnis der beobachteten u. der berechneten DD. des W. und M sein Mol.-Gew. im fl. Zustande ist. Die beiden Faktoren M und $\frac{d'}{d}$ ändern sich nun mit der Temp. So ist M bei 0° gleich 22,5 statt 18 und nimmt mit wachsenden Tempp. etwas ab. Zur Berechnung von α muß man demnach statt durch 0,185 durch den für jede Temp. zu bestimmenden Ausdruck $\delta_T = \left(\frac{d'}{d}\right)_T \cdot \frac{M_T}{100}$ dividieren. Zwischen 0 und 25° kann man $\frac{d'}{d} = 1$ setzen und erhält dann $\frac{f-f'}{fn} = \frac{M_T}{100}$. Für jedes Lösungsmittel strebt die Dampfdruckerniedrigung durch einen gelösten Stoff bei unendlicher Verdünnung zwischen 0 und 25° einem Werte zu, der durch das physikalische Mol.-Gewicht des fl. Lösungsmittels gegeben ist.

Vf. folgert aus dem Verhalten der *Dampfdruckerniedrigungen* bei höheren Tempp. weiter, daß jedes Mol.-Gramm eines Stoffes, sei er organisch oder elektrolytisch, in unendlich verdünnter Lsg. kinetisch denselben Wert besitzt, wie das auch die früheren osmotischen Versuche des Vfs. gezeigt haben.

Es wird dann noch zu zeigen versucht, daß sich der Dissoziationsgrad einer n. NaCl-Lsg., aus den Dampfdruckerniedrigungen durch Division mit δ_T berechnet, bei 0° fast Null wird. Das steht aber mit den Leitfähigkeitsmessungen im Widerspruch. (C. r. d. l'Acad. des sciences **156**. 1761—63. [9/6.*].) MEYER.

Hans Busch, *Verhalten des Quecksilberlichtbogens und des Quecksilbergleichrichters bei schnellen Schwingungen.* Es wird festgestellt, daß der Quecksilberlichtbogen auf schnelle Stromänderungen in der gleichen Weise reagiert wie auf langsame; dies steht im Widerspruch zu der üblichen Vorstellung vom Mechanismus der Bogenentladung. Der Gleichrichter läßt sich auch ohne Hilfslichtbogen mit Schwingungen einer Frequenz über 200000 pro Sekunde treiben. Vf. gibt eine

neue vereinfachte Schaltung für den Gleichrichter an, die sich auch bei Niederfrequenz verwenden läßt und namentlich zur Frequenzverdopplung geeignet ist. (Physikal. Ztschr. **14.** 524—28. 15/6. [April.] Göttingen. Univ.-Inst. f. angewandte Elektrizität.) BYK.

Hermann Rohmann, *Über das Auftreten der Stoßerregung bei mehreren Koppelungen.* (Vgl. Physikal. Ztschr. **12.** 649; C. **1911.** II. 1195.) Die Ursache der sogenannten Löschwrkg. des Funkens ist außer dem Erkalten und der selbsttätigen Entionisation eine bei gewissen Kopplungen auftretende Gleichspannung. Vf. weist diese letzte Behauptung durch eine Reihe von direkten Verss. nach. (Physikal. Ztschr. **14.** 528—35. 15/6. [8/5.] Straßburg. Physikal. Inst. d. Univ.) BYK.

E. W. Marchant, *Eine Untersuchung über das magnetische Verhalten des Eisens und einiger anderer Metalle während der oszillatorischen Entladung eines Kondensators.* Unterss. über die Beziehungen zwischen magnetisierender Kraft und Permeabilität, wenn Eisen oder Nickel der alternierenden Magnetisierung durch die oszillierende Entladung eines Kondensators ausgesetzt werden. (Proc. Royal Soc. London **88.** Serie A. 254—80. 8/5. [13/12. 1912—30/1. 1913.*] Liverpool.) MEYER.

A. Tian, *Über die Beziehung zwischen der Lichtenergie und der photochemischen Wirkung.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **156.** 1063; C. **1913.** I. 1849.) Die als Fundamentalgesetz der *Photochemie* angesehene Proportionalität zwischen dem photochemischen Effekt u. der ihn begleitenden Lichtabsorption hat für komplexes Licht nur ausnahmsweise Gültigkeit. Vf. präzisiert die Bedingungen, unter denen diese Proportionalität eintritt.

1. Fall: Monochromatisches Licht. Angenommen, die Dicke der exponierten Substanzschicht und ihre Konzentration sind so gering, daß die Lichtabsorption vernachlässigt werden kann. Alle Moleküle, die an der Rk. teilnehmen, sind der gleichen Bestrahlung von ε Watt pro qcm aus einer Lichtquelle von der Wellenlänge λ unterworfen. Ist dQ die Menge der pro ccm in der Zeit dt veränderten Substanz, so ist $dQ = \varphi \varepsilon dt$; φ ist hierin eine charakteristische Konstante, die als „photochemische Kraft" der Strahlung λ unter den gegebenen experimentellen Verhältnissen bezeichnet werden kann. Ist die Lichtabsorption nicht zu vernachlässigen, so läßt sich der Vorgang pro qcm in einer Schicht von der Dicke dx u. vom Abstand x von der bestrahlten Oberfläche verfolgen. Die Menge der umgewandelten Materie ist dann, wenn a die Absorptionskonstante des als homogen betrachteten Systems ist, $d^2 Q = \varphi dx \varepsilon e^{-ax} dt$; für die ganze Schichtdicke l ist $dQ = \varphi \varepsilon ds \int_0^l e^{-ax} dx = \frac{\varphi}{a} \varepsilon \left(1 - e^{-al}\right)$. Zwischen der empfangenen Energie εdt und der ausgeübten Wrkg. ist keine Proportionalität mehr vorhanden, wenn man nicht das System unter einer immer konstanten Schichtdicke in Betracht zieht; für ein gegebenes System, wobei $\varepsilon (1 - e^{-al})$ die absorbierte Energie darstellt, ist das Verhältnis zwischen dieser Energie und der chemischen Wrkg. konstant. Damit allgemein zwischen der Ursache u. der Wrkg. Proportionalität statthat, muß der Koeffizient φ/a einen konstanten, nur von der Strahlung und der Natur der Umwandlung abhängigen Wert behalten. Vf. bezeichnet den Quotienten φ/a als „Ausnutzungskoeffizienten" der Strahlung λ für die gegebene Umwandlung.

2. Fall: Komplexes Licht. Es wird gezeigt, daß Proportionalität zwischen absorbierter strahlender Energie u. Menge modifizierter Materie bei einer photochem. Umwandlung nur dann möglich ist, wenn der Ausnutzungskoeffizient des Lichtes

für alle Strahlungen, die das Licht enthält, der gleiche ist, wenn er durch irgendwelche Änderungen des Systems (Temp., Konzentration etc.) nicht beeinflußt wird und auch während der Veränderung des Systems unter dem Einfluß des Lichtes konstant bleibt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **156**. 1601—4. [26/5.*].) BUGGE.

A. Ll. Hughes, *Eine empfindliche photoelektrische Zelle.* Die vom Vf. beschriebene *photoelektrische Zelle* (s. Fig. 4) besteht aus einem birnenförmigen Glasgefäß, das innen mit einer Schicht kondensierter *Natrium*tröpfchen überzogen ist. Die Zelle ist an der einen Seite durch eine mit Siegellack befestigte Quarzplatte abgeschlossen. Um bei der Herst. des Na-Belags das Quarzfenster frei zu halten, wird vor der Dest. des in *M* befindlichen Natriums ein Stück Bleifolie *K* innen vor der Quarzplatte an einem Seidenfaden aufgehängt; nach erfolgter Dest. kann die Schutzfolie mittels einer kleinen Glaswinde *W* in ein Seitenrohr hineingezogen werden, das dann bei *B* abgeschmolzen wird. Als zweite Elektrode dient der in das Glasgefäß hineinragende Messingstab *P*, der gut isoliert ist und mit dem Elektrometer in Verbindung steht. — Bei der Bestrahlung des Na mit monochromatischem Licht von der Wellenlänge λ 4360 aus einer Quecksilberlampe, die 120 Watt/Sek. erforderte, wurde ein photoelektrischer Strom von 580×10^{-11} Ampère mit der Zelle erhalten. (Philos. Magazine [6] **25**. 679—82. Mai. Cambridge. Emmanuel Coll.) BUGGE.

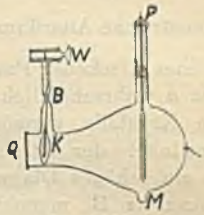


Fig. 4.

A. Ll. Hughes, *Über die Geschwindigkeiten, mit denen Photoelektronen von Materie emittiert werden.* Verss. des Vfs. (vgl. Philos. Magazine [6] **24**. 380; C. **1912**. II. 1516), sowie von RICHARDSON u. COMPTON (Philos. Magazine [6] **23**. 579 u. 594; C. **1912**. I. 1955) haben ergeben, daß Metallflächen, wenn sie mit ultraviolettem Licht bestrahlt werden, Elektronen emittieren, deren maximale Energie eine lineare Funktion der Frequenz ist. Infolge der Energieverluste durch Kollisionen beim Austritt aus der Materie ist die Geschwindigkeit der meisten Elektronen beim Herauskommen aus dem Metall kleiner als die Maximalgeschwindigkeit. Ist V das Potential, das nötig ist, um die schnellsten Elektronen anzuhalten, und e die Ladung, so ist die experimentelle Beziehung zwischen der maximalen Energie (Ve) und der Frequenz (n): $Ve = h'n - V_0 e$, worin h' und V_0 experimentelle Konstanten sind. Ist h die PLANCKsche Konstante, so ist hn die mit der Frequenz n verbundene Energieeinheit, d. h. im vorliegenden Fall wahrscheinlich der von einem Photoelektron erworbene Energiebetrag. Es ist demnach $Ve = hn - V_0 e$. Die experimentellen Werte für h' sind alle kleiner als die PLANCKsche Konstante h (um 10—25%). Da bei der fundamentalen Bedeutung von h für die Strahlungstheorie die Identität von h' u. h sehr wahrscheinlich ist, muß die Differenz auf irgend einen sekundären Effekt zurückzuführen sein; Versuchsfehler könnten höchstens eine kleinere Differenz erklären. Vf. zeigt an Hand von Verss. von ROBINSON (vgl. Philos. Magazine [6] **25**. 115; C. **1913**. I. 681), daß die quantitative Übertragung der Quantentheorie auf die photoelektrischen Erscheinungen dann zulässig ist, wenn man nur die Elektronen in Betracht zieht, die in der Richtung des einfallenden Lichtes austreten. Eine genauere Bestätigung dieser Ansicht könnte erhalten werden, wenn experimentelle Verss. über das Verhältnis der Emergenz- u. Inzidenzgeschwindigkeiten für verschiedene Metalle bei Verwendung von monochromatischem Licht vorlägen. — Weitere Erörterungen, die sich auszugsweiser Wiedergabe entziehen, haben das *Ionisationspotential* und seine Abhängigkeit von dem physikalischen Zu-

stand der ionisierten Substanz zum Gegenstand. (Philos. Magazine [6] **25**. 683—86. Mai. Cambridge. Emmanuel Coll.) BUGGE.

M. de Broglie, *Über die Zerstreuung und Reflexion der Röntgenstrahlen.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **156**. 1011; C. **1913**. I. 2082.) Vf. diskutiert die zur Erklärung der „Reflexionsdiagramme" aufgestellten Hypothesen, insbesondere den Sinn, der dem Worte *Reflexion* im vorliegenden Fall zu geben ist. Eine auszugsweise Wiedergabe der theoretischen Erörterungen ist nicht möglich. Von den experimentellen Ergebnissen der Arbeit seien folgende erwähnt. Die Diagramme, die mit *Kaliumjodid* und mit *Natriumchlorid* erhalten wurden, sind in bezug auf die geometrische Anordnung des Bildes identisch. Das Verhältnis $\frac{\lambda}{a}$ (Hauptwellenlänge eines Fleckens : Parameter des Gitters) muß also in beiden Fällen dasselbe sein; da a wahrscheinlich verschieden ist, muß λ im gleichen Verhältnis variieren. Manche Krystalle vermögen die *X-Strahlen* zu reflektieren, auch wenn der Einfallswinkel der Strahlen $< 90°$ ist. Eine hexagonale *Carborundum*lamelle lieferte ein schönes Diagramm bei einem Einfallswinkel von 55°. Auch organische Substanzen (z. B. monokline Tafeln von *Saccharose*) ergaben positive Resultate, desgleichen ein *Xenotim*krystall. Es gelang nicht, die mit X-Strahlen erhaltenen Erscheinungen mit *γ-Strahlen* aus Radium- oder Mesothoriumpräparaten zu reproduzieren. (C. r. d. l'Acad. des sciences **156**. 1753—55. [9/6.*].) BUGGE.

Marcel Gompel und **Victor Henri**, *Quantitative Untersuchung der Absorption der ultravioletten Strahlen durch die Alkaloide der Atropingruppe.* (Vgl. BIELECKI, HENRI, C. r. d. l'Acad. des sciences **156**. 884; C. **1913**. I. 1907.) Vff. ermittelten die Absorption *ultravioletter Strahlen* durch alkoh. Lsgg. von *Atropin*, *Apoatropin* und *Cocain* (Methode: Photometrie der Spektrogramme). Die molekularen Absorptionskonstanten ε wurden berechnet nach der Formel $J = J_0 \cdot 10^{-\varepsilon c d}$ (c = molekulare Konzentration, d = Dicke in cm). Das Absorptionsspektrum des Atropins zeigt drei Banden bei λ = 2645, 2580 u. 2505; über 2493 hinaus nimmt die Absorption immer mehr zu. Numerische Resultate:

		I.		II.		III.					
		Max.	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.				
λ	2720	2645	2624	2580	2539	2505	2493	2400	2331	2288	2195
ε	13	135	70	180	97	135	97	175	565	1100	4175.

Das Absorptionsspektrum des Atropins hat gewisse Beziehungen zu den Spektren der Konstituenten des Atropins, dem Tropin und der Tropasäure. Das *Tropin* absorbiert sehr wenig und weist, entsprechend seiner Konstitution (keine Doppelbindung) keine Absorptionsbande auf. Dagegen finden sich die ersten 3 Banden des Benzols unterhalb 2700 im Atropinspektrum mit geringer Abweichung wieder vor, während die auf diese 3 Benzolbanden folgenden 2 Banden durch die sehr starke Absorption des Restes des Atropinmoleküls verdeckt sind. Die Empfindlichkeit der spektrographischen Methode ist derart, daß sie zur Ermittlung des Atropins für einen alkoh. Extrakt von 10 ccm Vol., der 5 mg des Alkaloids enthält, Verwendung finden kann. — Beim Apoatropin ist (infolge der Doppelbindung im Mol.) die Absorption stärker als beim Atropin. Die verschiedenen Banden des Benzols sind bis auf λ 2626 ausgelöscht:

			Max.	Min.						
λ	2860	2720	2626	2575	2444	2395	2331	2307	2265	2 195
ε	54	485	485	280	640	780	1400	1960	2500	10 500.

Die Empfindlichkeit der spektrographischen Methode ist beim Apoatropin ca. 3 mal so groß wie beim Atropin. — Das Absorptionsspektrum des Cocains, das sehr verschieden von den beiden vorhergehenden Spektren ist, weist drei Absorptionsbanden bei λ 2814, 2722 und 2314 auf:

			I.		II.			
			Max.	Min.	Max.	Min.		
λ . . .	2900	2852	2814	2784	2722	2607	2480	2411
ε . . .	70	480	900	650	1000	540	1600	7000

	III. Max.			
λ . . .	2 352	2 314	2 265	2195	2144
ε . . .	14 000	>20 000	14 000	9600	5650.

Das Spektrum der *Benzoe*säure enthält die 3 Cocainbanden, die nur etwas nach Rot verschoben sind. Die große Intensität der Bande 2314 gestattet die qualitative u. quantitative Ermittlung (Genauigkeit 5—10%) des Cocains in alkoh. Lsgg., die auf 10 ccm $^1/_{20}$ mg des Alkaloids enthalten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **156**. 1541—44. [19/5.*].) BUGGE.

E. v. Schweidler, *Über die α-Strahlung dicker Schichten.* Vf. nimmt eine unendlich ausgedehnte Platte an, in der ein α-strahlender Stoff gleichmäßig verteilt ist. Er berechnet die Zahl der α-Teilchen, die in der Zeiteinheit von der Einheit der Plattenoberfläche ausgehen, das Gesetz, nach dem die Reichweiten unter den austretenden α-Teilchen verteilt sind, die Zahl der Ionenpaare, die die austretenden α-Teilchen auf jeder Seite der Platte im Außenraum erzeugen. (Physikal. Ztschr. **14**. 505—7. 15/6. [3/5.] Innsbruck. Physikal. Inst. d. Univ.) BYK.

J. Gedult v. Jungenfeld, *Über den Durchgang der β-Strahlen durch Materie.* (Vgl. H. W. SCHMIDT, Physikal. Ztschr. **11**. 262; C. **1910**. I. 1676.) Ist $\frac{1}{n}$ die Durchdringungsfähigkeit, D die Dichte des Materials, so soll $\frac{n}{D}$ eine lineare Funktion der pro Flächeneinheit durchstrahlten Masse sein. Dies ist der Fall für die neu untersuchten Elemente *Ir*, *Ta*, *Sb*, *Cd*, *Rh*, *S*, *Na*. Mischungen verhalten sich additiv. Verbb. wurden in Pulverform untersucht, und zwar *KJ*, *KBr*, *KCl*, *KF*, $BaCl_2$, NH_4Cl, *KCl*, *NaCl*. Das Durchdringungsvermögen einer Verb. nimmt regelmäßig ab, wenn man ein Element durch ein anderes mit höherem At.-Gew. ersetzt. Die Konstanten in der linearen Beziehung sind zum Teil von der Versuchsanordnung abhängig. (Physikal. Ztschr. **14**. 507—14. 15/6. [16/4.] Gießen. Physikal. Inst. d. Univ.) BYK.

Werner Mecklenburg, *Über die optische Aktivität asymmetrischer Moleküle.* Erläuterung des Begriffes des asymmetrischen Kohlenstoffatoms und der WALDENschen Umkehrung, des weiteren eine Beschreibung asymmetrischer Atome anderer Elemente und der optisch-aktiven Molekularverbb. (Die Naturwissenschaften **1**. 450—53. 9/5. 471—74. 16/5. Clausthal i. H.) FÖRSTER.

R. Fortrat, *Das normale magnetische Triplet und die Prestonsche Regel.* (Vgl. S. 216.) PASCHEN u. BACK haben gezeigt (vgl. Ann. der Physik [4] **40**. 960; C. **1913**. I. 2083), daß die Zerlegung des Triplets 3947 des Sauerstoffs bei Anwendung sehr

starker Magnetfelder zu einem magnetischen Triplet führt, das dem normalen Triplet sehr nahe kommt. Vf. untersuchte vom gleichen Gesichtspunkt aus die Einw. starker Magnetfelder auf das Dublet 2853 des *Natriums* (2852,828 u. 2853,031, bezogen auf die Beststt. des Eisenspektrums von BUISSON und FABRY). In einem schwachen Felde erfolgt die Zerlegung entsprechend der PRESTONschen Regel. Bei Anwendung stärkerer Felder (34 400 und 44 500 Gauß) treten verschiedene Anomalien auf. In einem Feld von 47 600 Gauß beobachtet man an Stelle der 10 nach der PRESTONschen Regel zu erwartenden Komponenten nur ein Triplet, das nahezu ein normales Triplet ist. Wahrscheinlich würde mit einem Feld von 50 000 Gauß ein absolut normales Triplet mit feinen Komponenten zu erzielen sein. (C. r. d. l'Acad. des sciences **156**. 1607—9. [26/5.*].) BUGGE.

M. Pólányi, *Neue thermodynamische Folgerungen aus der Quantenhypothese.* Durch Verbindung mit der EINSTEINschen Auffassung der spezifischen Wärme erhält die aus dem NERNSTschen Theorem abgeleitete Beziehung, daß die *Entropieabgabe* kleiner ist als der vom chemisch gleichen kondensierten Zustande bei gleichem Druck u. $T = 0$ berechnete Entropiegehalt eines Körpers bei T u. p, den Inhalt: Es läßt sich für jeden Körper ein bestimmtes Maximum der isothermen reversiblen Wärmeabgabe angeben. Dieses Maximum kann nicht überschritten werden, welch immer bekanntem oder theoretisch postuliertem Endzustande der Körper auch zustrebt. In der vorliegenden Arbeit werden die Folgen dieses Satzes besprochen, welche sich für die isotherme Kompression ergeben. Der zweite Teil der Arbeit handelt insbesondere von der Gleichheit der Druckentlastungsentropie und des Entropiegehaltes. Alle Einzelheiten müssen dem Original entnommen werden. (Ztschr. f. physik. Ch. **83**. 339—69. 27/5. [15/3.] Karlsruhe. Physik.-chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) LEIMBACH.

de Forcrand, *Der Troutonsche Quotient und die molekulare Verdampfungswärme von reinen Stoffen, die bei höheren Temperaturen sieden.* Die *erweiterte Troutonsche Regel* (vgl. S. 335) $\frac{L}{T} = 10{,}1 \lg T - 1{,}5 - 0{,}009\ T + 0{,}0000026\ T^2$ wird auf die Metalle *Quecksilber*, *Cadmium*, *Zink*, *Wismut*, *Blei*, *Silber*, *Zinn und Kupfer* angewendet, deren Siedepunkte T zwischen 630 u. 2583° liegen. Die Verdampfungswärmen L werden der Literatur entnommen. Die TROUTONsche Konstante steigt von 22,135 beim Hg bis auf 27,063 beim Cu. Die nach der oben gegebenen Formel berechneten L-Werte stimmen mit den experimentell gefundenen befriedigend überein. Für *Kohlenstoff*, dessen Siedetemp. auf 3800° geschätzt wird, berechnet sich die Verdampfungswärme zu 144,4 Cal. (C. r. d. l'Acad. des sciences **156**. 1648—51. [2/6.*].) MEYER.

de Forcrand, *Der Troutonsche Quotient und die Verdampfungswärme reiner, bei tiefen Temperaturen siedender Stoffe. Daten, die sich auf das Helium beziehen.* (Vgl. vorst. Ref.) Nachdem sich die *erweiterte Troutonsche Regel:*

$$\frac{L}{T} = 10{,}1 \lg T - 1{,}5 - 0{,}009\ T + 0{,}0000026\ T^2$$

für Temperaturen zwischen 630 u. 2583° als zutreffend erwiesen hat, wird sie hier bei tiefen Temperaturen geprüft. Die Berechnungen an *Chlor*, an der *Radiumemanation*, am *Sauerstoff*, *Stickstoff*, *Wasserstoff* und *Helium* zeigen, daß die Werte $\frac{L}{T}$ mit fallenden Tempp. kleiner werden u. beim absoluten Nullpunkt verschwinden.

Die Übereinstimmung mit der revidierten TROUTONschen Regel von NERNST ist befriedigend.

Zum Schluß wird am Helium gezeigt, wie man mit Hilfe der CLAPEYRONschen Formel aus den Dampfdrucken und den zugehörigen Tempp. die Verdampfungswärme berechnen kann. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1809—12. [16/6.*].)

MEYER.

J. Joly, *Über die Sublimationstemperatur.* Bei der Anwendung des Apophorometers zur *Analyse von Mineralien* (vgl. Philos. Magazine [6] 25. 301; C 1913. I. 1254) war überraschend die Gleichheit der Temp., bei welcher sehr verschiedene Mineralienarten sich zersetzten. Es wurde daraufhin eine genauere Temperaturbest. mittels des durch den substanztragenden Vorsprung gehenden Stromes angewandt. Berichtet wird nun über Substanzen, welche *flüchtige Antimon-, Arsen- und Tellurverbb. enthalten*, wobei die Tempp. zwar nur annähernd bestimmt, aber für einen Vergleich wertvoll sind.

1. Antimonhaltige Mineralien. Viele derselben enthalten das Antimon in Form von Stibnit oder Antimonit, Sb_2O_3; dieses sublimiert als Sb_4O_6 oder Sb_2O_3 bei 480°. Bei 14 anderen Mineralarten lag die Sublimationstemp. zwischen 430 u. 520°, bei weiteren zwei stieg sie auf 550, bezw. 600°; bei diesen beiden erfolgte die Antimonabgabe unter Erglühen, ein Zeichen der Erhitzung über die normale Verflüchtigungs- u. Oxydationstemp. Drei andere Mineralien, welche das Antimon als R_3Sb oder RSb enthalten, sublimierten zwischen 490 und 520°. Das Element Antimon sublimierte bei 510° oder etwas höher. — Aus diesen Resultaten läßt sich schließen, daß eine Verb. der Form nRS, mSb_2S_3 unbeständig wird in Ggw. von Sauerstoff bei einer Temp., welche unabhängig zu sein scheint von der Natur des R und von den Werten für n oder m. So sublimiert Zinckenit, PbS, Sb_2S_3, bei 475° und Tetraedrit, $4(Cu_2S),Sb_2S_3$, bei der gleichen Temp., Polybasit, $9Ag_2S, Sb_2S_3$, bei 495° etc. Auch andere antimonhaltige Moleküle scheinen wie das Sesquisulfid bei etwa dieser Temp. sich aufzuspalten. Merkwürdig ist es, daß die Sublimationstemp. dieser Moleküle niedriger sein kann, als die des freien Elements, obwohl es dessen Sublimationstemp. sein dürfte, welche überall der ausschlaggebende Faktor ist. 2. Arsenverbb. Die Sublimation des Arsens aus seinen Verbb. scheint beeinflußt zu werden von der Struktur des Moleküls, so daß diese Verbb. in Gruppen zerfallen, welche durch sehr verschiedene Sublimationstempp. gekennzeichnet sind. — a) Verbb., welche die Moleküle RAs, RAsS, R_2As_3 oder R_3As_4 (?) enthalten. Bei elf Mineralarten und siebzehn Proben zeigte sich zumeist eine Anfangssublimationstemp. um etwa 440° herum; nur eine Probe ergab ein Fallen auf 360°, eine andere ein Steigen auf 515° und dann heftiges Abbrennen. Diese Gruppe schließt Mineralien ein wie Arsenopyrit, FeAsS, Glaukodot, (Co, Fe)AsS, Leukopyrit, FeAs, Fe_2As_3, und einen *Rammelsbergit oder Chloanthit*, welchem nach der apophorometrischen Analyse die Zus. Ni_3As_4 zukommt. — b) Verbb., welche die Moleküle As_2S_3 oder RAs_2 enthalten. Von dieser Gruppe wurden neun Arten und elf Proben untersucht; die Sublimationstemp. variierte um 220° herum zwischen 190 und 250°. Hierher gehören Substanzen wie Proustit, $3Ag_2S, As_2S_3$, und einige Smalten $(Co, Ni)As_2$; Auripigment, As_2S_3, liefert Arsenoxyd bei 220°. Das Resultat bezüglich Allemontit, $SbAs_3$, scheint Verbb. der Form RAs_3 in diese Gruppe zu versetzen. — c) Verbb., welche AsS oder lose gebundenes Arsen enthalten. Diese verhalten sich übereinstimmend so, daß sie bei etwa 140° (von 135—150°) Arsentrioxyd verlieren. Arsen selbst sublimiert bei 145°, Realgar, AsS, bei 145°, u. einige Glieder der Smalte-Chloanthit-Rammelsbergitgruppe zeigen ein Sublimat bei 140° (vielleicht infolge von lose anhängendem Arsen oder von begleitendem Skutterudit). — Bei den arsenhaltigen Mineralien ist also ein ziemlich

regelmäßiges Ansteigen der Stabilität ersichtlich, je mehr das flüchtige Atom im Mol. untergeordnet wird.

Die oben festgestellten Beziehungen können benutzt werden, um die Strukturformeln komplizierter flüchtiger Substanzen festzustellen. So wird *Arsenopyrit* als FeS_2, $FeAs_2$ oder als FeAsS beschrieben. Die erste dieser Formeln wird verworfen, die zweite gestützt dadurch, daß die Beständigkeit des Minerals über das Intervall 190 bis 250° hinausgeht, und die Zers. innerhalb des Intervalls der Gruppe a stattfindet. Bei dieser Klassifikationsmethode kann eine Substanz in eine niedrigere Gruppe eingereiht werden, als ihrer allgemeinen Formel entspricht, wenn eine bestimmte Menge eines weniger stabilen Moleküls zugegen ist. Andererseits ist es, wenn sie bei einer Temp. sublimiert, welche höher liegt, als der angenommenen Formel entspricht, begründet, letztere in Zweifel zu ziehen. Manchmal kann die Sublimation nicht ganz oder nahezu auf der der Gruppe zukommenden Temp. gehalten werden, sondern das Ansteigen der Temp. muß in die der folgenden Gruppe weitergeführt werden; dann kann plötzlich eine reichliche Sublimation eintreten. Diese Erscheinung zeigt das ursprüngliche Vorhandensein eines Moleküls der höheren Gruppe an oder die B. eines solchen, nachdem eine bestimmte Menge des flüchtigen Elementes weggegangen ist. Eine gradweise Zers. eines Minerals im *Apophorometer* oder *Meldometer* wird auch angezeigt durch ein Aufeinanderfolgen von Schmelzpunkten, Krystallisationen und Farbenänderungen. In einigen Fällen aber läßt sich zeigen, daß Moleküle von verschiedener konstitutioneller Stabilität existiert haben müssen. So sublimierte eine Menge Arsen bei relativ hohen Tempp. (1000° oder darüber) nach einer längeren Pause, was die Existenz von Atomkombinationen anzeigt, deren Stabilität sie in eine höhere Gruppe einreiht.

3. Tellurhaltige Substanzen wurden nur wenige untersucht. Zwei Telluride der Formel RTe gaben keine schwarzen Sublimate, sondern nur ein weißes bei 800—900°. Und fünf Telluride der Formel RTe_2 gaben ein schwarzes Sublimat bei 460—545° und ein weißes bei 750—900°. Tellur selbst gab ein schwarzes Sublimat bei etwa 500° und ein weißes bei 850°. Es scheinen also auch die Telluride sich hinsichtlich der Sublimation in Gruppen zu teilen wie die Arsenverbindungen.

Bestätigen sich diese Resultate, so kann die quantitative Best. der Sublimate und die Beobachtung ihrer Entwicklungstempp. von Nutzen sein für die Ermittlung der Atomstabilität und für die Entscheidung über die aus der Analyse sich ergebenden Konstitutionsformeln. (Chem. News **107**. 241—42. 23/5. [3/5.] Iveagh Geolog. Lab.) BLOCH.

Anorganische Chemie.

E. Wertheimer, *Über die Abhängigkeit des Ausdehnungskoeffizienten und des Kompressibilitätskoeffizienten des Wasserdampfes von Druck und Temperatur.* Unter Benutzung von Gleichungen, welche von der Tatsache ausgehen, daß die Isochoren des Wasserdampfes gerade Linien sind, wurde eine Methode ausgearbeitet, die es ermöglicht, den Ausdehnungskoeffizienten und den Kompressibilitätskoeffizienten des Wasserdampfes aus hinreichend sicheren experimentellen Daten zu berechnen. Die Schlußformeln enthalten außer p_s u. T_s noch die Größen $\frac{d}{dT_s} \ln p_s$, $\frac{d}{dT_s} \ln (p_s v)$ und k. Die erste dieser Größen ist experimentell sehr sicher bekannt, die zweite ist zwar nicht exakt zu bestimmen, beeinflußt das Resultat aber nur unbedeutend, und aus abweichenden Werten von k kann im Maximum ein Fehler von nur 2% entstehen. Untersucht wurden die Verhältnisse bei Sättigungsdrucken von 1, 2, 4,

6 u. 8 kg u. Siedetempp. 372,1, 392,6, 415,9, 431,1 u. 442,6°. Es ergibt sich, daß der Ausdehnungskoeffizient bei konstanter Temp. mit dem Druck stark zu- u. bei konstantem Druck mit der Temp. abnimmt. Er nähert sich mit wachsender Überhitzung langsam dem idealen Wert. Die maximale Abweichung von dem idealen Wert beträgt etwa 30%. Die Sättigungskurve enthält einen Wendepunkt. Beim Kompressibilitätskoeffizient nimmt die Abweichung vom idealen Wert bei konstanter Temp. mit dem Druck zu und bei konstantem Druck mit der Temp. ab. Der maximale Unterschied ist im untersuchten Gebiet etwa 7%. Die Sättigungskurve zeigt auch hier einen Wendepunkt. (Ztschr. f. physik. Ch. **83**. 260—68. 27/5. [24/2.].) LEIMBACH.

P. H. **Hofbauer**, *Neue Formeln zur Berechnung des Sättigungsdruckes des Wasserdampfes.* 2. Folge. Die früher (Ztschr. f. physik. Ch. **80**. 117; C. **1912**. II. 577) mitgeteilten Gleichungen werden auf Grund neuer Unterss. weiter ausgebildet. Es ergibt sich eine einfache Formel für Höhenmessungen aus Beststs. des Kp.: $2 \log p = 17{,}421 - 10^4 [\log \vartheta - \log (\vartheta - 1)]$, aus der sich auch leicht eine Formel für die direkte Best. der Meereshöhe ableiten läßt. Auch die DD. bei Tempp. 20, 40, 60, 80, 100° wird mittels dieser Gleichungen berechnet, und Beziehungen zwischen Θ, P, ϱ, δ etc. werden aufgezeigt. (Ztschr. f. physik. Ch. **83**. 336—38. 27/5. [28/3.].) LEIMBACH.

James H. Walton jr. und **Roy C. Judd**, *Die Konservierung von Wasserstoffperoxyd.* Der Zweck der vorliegenden Unters. war in erster Linie, die Zers. des H_2O_2 als Beispiel negativer Katalyse zu studieren, mit besonderer Berücksichtigung des Verhältnisses zwischen der Konzentration des negativen Katalysators und seinem Konservierungsvermögen. Die Zersetzungsgeschwindigkeit des H_2O_2 wurde bei 80° untersucht. Die Titrationen erfolgten nach der Permanganatmethode. In Quarzkolben wurden niedrigere Werte erhalten als in Jenaer Glaskolben. Nach wochenlang fortgesetztem Ausdämpfen und Behandlung mit h. konz. HCl ergaben Jenaer Rundkolben übereinstimmend eine Minimalgeschwindigkeit der Zers., für die sich Konstanten einer monomolekularen Rk. berechnen lassen. Leitfähigkeitswasser löst aus Jenaer Kolben in 2—3 Stdn. genug Verunreinigungen, um die Zers. des H_2O_2 merklich zu beschleunigen. Wahrscheinlich handelt es sich dabei um Metalloxyde, die sich im Zustand kolloider Suspension befinden. Lsgg. von Natriumsilicat zersetzen H_2O_2-Lsgg., in noch stärkerem Maße Lsgg. von Natriumcarbonat und Natriumhydroxyd. $Ca(OH)_2$ wirkt nicht katalytisch. Acetanilid wirkt als negativer Katalysator, selbst wenn nur 0,00148 Mol. pro Liter vorhanden sind. Es konserviert Lsgg., welche positive Katalysatoren wie NaOH und die l. Bestandteile des Glases enthalten. Es ist ein besseres Konservierungsmittel für H_2O_2-Lsgg. als H_2SO_4. Trotzdem konserviert H_2SO_4 auch selbst in geringer Konzentration äußerst wirksam. 0,00066 g der S. pro Liter verursacht schon eine meßbare Verzögerung der Rk. Das Konservierungsvermögen der H_2SO_4 nimmt mit ihrer Konzentration zu, ohne daß aber eine einfache rechnerische Beziehung zwischen diesen beiden Größen besteht. Auch konz. Lsgg. von Chlornatrium konservieren H_2O_2. Die Zugabe von 1 Mol. pro Liter verdoppelt annähernd die Zeit, innerhalb deren sich die Hälfte der Wasserstoffperoxydlsg. zersetzt. Zusatz von NaCl zu einer NaOH-haltigen H_2O_2-Lsg. vermindert die Zersetzungsgeschwindigkeit in nur geringem Maße. (Ztschr. f. physik. Ch. **83**. 315—35. 27/5. 1913. [4/12. 1912.] Madison, Wisconsin. Univ. of Wisconsin.) LEIMBACH.

E. Jungfleisch und **L. Brunel**, *Über die Reaktionen zwischen Wasser und schwefliger Säure bei verschiedenen Temperaturen. Bildung von hydroschwefliger*

Säure. Es wurden wss. Lsgg. von schwefliger S. in zugeschmolzene Glasröhren gebracht (auch das Hydrat der schwefligen S., welches 20—21% SO_2 enthielt) und in den Röhren auf etwa 150, 130, 100 u. auf 68—70° erhitzt. Aus den Ergebnissen kann man schließen, daß W. und Schwefligsäureanhydrid bei Tempp. unter 160° und selbst bei gewöhnlicher Temp. aufeinander reagieren. Die Einw. erfolgt um so langsamer, je kleiner die Konzentration der Schwefligsäurelsg., und je niedriger die Temp. ist. Die Rk. verläuft in zwei Stufen, von denen die erste zur B. von Schwefelsäure und von *hydroschwefliger Säure* führt, welch letztere in der zweiten Stufe zu den Endprodd. Schwefel und Schwefelsäure zers. wird (vgl. I., II. und

$$\text{I. } 3SO_2 + 2H_2O = H_2S_2O_4 + H_2SO_4; \quad \text{II. } H_2S_2O_4 = S + H_2SO_4;$$
$$\text{III. } 3SO_2 + 2H_2O = S + 2H_2SO_4.$$

Summenformel III.). Daneben gehen in geringem Maße noch andere Rkk. vor sich. (C. d. r. l'Acad. des sciences **156**. 1719—24. [9/6.*].) BLOCH.

P. Carles, *Das Fluor in den Reagenzien.* H_2SO_4 und HCl sind im Handel leicht fluorfrei zu erhalten, dagegen ist die HNO_3 des Handels stets fluorhaltig. Die letztere S. kann durch Fraktionieren vom Fluor befreit werden; sicherer ist es jedoch, eine reine *Salpetersäure* durch Zers. von fluorfreiem KNO_3 mit H_2SO_4 zu bereiten. Um zu einem fluorfreien KNO_3 zu gelangen, kocht man die Lsg. des Salzes unter Zusatz von etwas Bariumnitrat und klarem Barytwasser einen Augenblick auf, scheidet das Ba zunächst durch CO_2, zum Schluß durch etwas Kaliumsulfat ab, filtriert und krystallisiert unter Verwerfung der Mutterlauge zweimal um. Ein absolut klares Barytwasser ist fluorfrei. Bariumacetat ist nur dann frei von Fluor, wenn die wss. Lsg. neutral und absolut klar ist. $NaHCO_3$ u. $KHCO_3$ sind selten fluorfrei. Um ein reines Alkalicarbonat zu erhalten, schm. man Kaliumditartrat und reines KNO_3 zusammen. Ammoniumcarbonat ist stets fluorhaltig; am besten sättigt man zur Darst. eines reinen Ammoniumcarbonats Ammoniakflüssigkeit mit CO_2. Eg. ist fluorfrei. — Vf. weist darauf hin, daß die Erdalkalifluoride in SS., einschließlich Essigsäure und CO_2, weit löslicher sind, als im allgemeinen angenommen wird. — In den Nahrungsmitteln ist das Fluor offenbar teilweise in organischer Bindung enthalten. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **13**. 553—56. 5/6.) DÜSTERBEHN.

Jacques Carvallo, *Elektrische Leitfähigkeit einiger reiner Flüssigkeiten: Ammoniak, Aceton, Äthyl- und Methylalkohol* (vgl. S. 236). Nach Beobachtungen früherer Forscher kann man Fll., die bereits sehr rein sind, noch erheblich weiter reinigen, wenn man längere Zeit einen elektrischen Strom durch sie hindurchgehen läßt, wie dies Vf. für Ä. und SO_2 gezeigt hat (C. r. d. l'Acad. des sciences **151**. 717; C. **1910**. II. 1798). Diese Verss. wurden in ähnlicher Weise weitergeführt. Beim fl. Ammoniak erwies sich die Leitfähigkeit von der Spannung des hindurchgeschickten Stromes abhängig, bei zwei Proben aber in verschiedenem Maße. Als obere Grenzen der *Leitfähigkeit des reinen Ammoniaks* wurden $5 \cdot 10^{-10}$ praktische Einheiten bei +20° und $3{,}7 \cdot 10^{-11}$ bei —80° gefunden. Beim *Aceton* wurde bei 15° eine Spannung von 88 Volt angelegt. Die Leitfähigkeit nahm zuerst etwas ab, um sich dann einem 100 mal größeren Grenzwerte zu nähern. Sie stieg von dem Minimalwerte $1{,}6 \cdot 10^{-10}$ bis auf $160 \cdot 10^{-10}$ Einheiten nach 50 Stdn. Beim *Äthylalkohol* stieg die Leitfähigkeit bei einer Spannung von 88 Volt bei 17° von $9 \cdot 10^{-9}$ Einheiten nach 21 Stdn. auf $25 \cdot 10^{-9}$ Einheiten. Beim *Methylalkohol* erwies sich die Leitfähigkeit als unabhängig von der Zeit zu $80 \cdot 10^{-8}$ Einheiten bei 15°. Demnach läßt sich die elektrische Reinigung nicht bei allen Fll. anwenden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **156**. 1755—58. [9/6.*].) MEYER.

Alfred Stock und **Kurt Friederici**, *Borwasserstoffe. II. Ein neuer Borwasserstoff, B_2H_6. — Schwefelkohlenstoffkühlbad zur Konstanthaltung einer Temperatur von —112°.* (I.: Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**. 3539; C. **1913**. I. 218.) Der gasförmige Borwasserstoff, B_4H_{10} (Kp. 16°) zersetzt sich beim Aufbewahren unter Volumvermehrung und B. fl. und fester Borwasserstoffe. Vff. haben jetzt die hierbei entstehenden gasförmigen Reaktionsprodd. näher untersucht. Sie bestehen aus H_2 und einem neuen, bei —87° sd. Borwasserstoff, B_2H_6, der sich durch außerordentliche Empfindlichkeit gegen W. auszeichnet. — Bei einem ersten Versuch wurden 44 ccm B_4H_{10} bei Zimmertemp. 5 Monate lang in einem Glasrohr über Hg aufbewahrt. Das Volumen, welches in den ersten Tagen schnell, dann langsamer zunahm und sich in den letzten Wochen nicht änderte, betrug schließlich 83 ccm. Außer einem farblosen Gase befanden sich in dem Rohr bräunlichgelb gefärbte Tröpfchen flüssiger und wenig farblose Krystallnadeln fester Borwasserstoffe. Das Gas wurde wie früher untersucht durch Kondensation mit fl. Luft u. fraktionierte Verdampfung des Kondensats. Es bestand aus ca. 50 ccm H_2, 24 ccm B_2H_6 und 7 ccm unverändertem B_4H_{10}. Ein Vergleich der im schließlich entstandenen Gase gefundenen Mengen B und H mit den im B_4H_{10} enthalten gewesenen ergibt, daß die Bruttozusammensetzung des nicht flüchtigen Teiles etwa der Formel $BH_{1,3}$ entspricht; das Prod. löst sich in W. (gelb) zum Teil unter H_2-Entw.

Bei einem zweiten Vers., der mit 135 ccm B_4H_{10} (aus 275 g Mg-Borid und 8 l HCl) angestellt wurde, stellte man die Zus. fest nach 26-tägigem Aufbewahren. Sonnenlicht beeinflußt die Zers. nicht merklich, wohingegen ultraviolettes Licht den Zerfall des B_4H_{10} kräftig befördert. Die Zers. scheint ebenso zu verlaufen wie beim bloßen Aufbewahren. Jedenfalls ist die Zers. des B_4H_{10} ein verwickelter Vorgang; offenbar nehmen die Zersetzungsprodd. an den sich abspielenden Rkk. teil. — Vff. beschreiben im Original den von ihnen benutzten App., sowie die Arbeitsweise an Hand einer Skizze. Die fraktionierte Dest. der kondensierten Gase zeigte, daß außer H_2 nur 2 Verbb. verschiedener Flüchtigkeit, B_2H_6 und B_4H_{10}, vorlagen, u. daß kein Borwasserstoff vorhanden war, dessen Kp. unter dem des B_2H_6 oder zwischen denen des B_2H_6 u. des B_4H_{10} liegt. Von den der Fraktionierung unterworfenen 223 ccm Gas wurden wiedergefunden: 115 ccm H_2, 48 ccm B_2H_6 u. 48 ccm unverändertes B_4H_{10}, zusammen 211 ccm. Die Differenz erklärt sich durch die Anwesenheit der Dämpfe schwer flüchtiger Borwasserstoffe in dem ursprünglichen Gas. — Während die Zers. bei Zimmertemp. sehr langsam verläuft, geht der Zerfall des B_4H_{10} bei 100° in wenigen Stdn. zu Ende, ohne wesentlich anders zu verlaufen. Das erhaltene Gasgemisch enthielt in diesem Falle nur noch Spuren von unzers. B_4H_{10}. Diese Methode bietet somit einen bequemen Weg zur praktischen Darst. von B_2H_6.

Zur Darst. des *Borwasserstoffs B_2H_6* erhitzt man reines B_4H_{10}-Gas ca. 4 Stdn. auf etwa 100°, kühlt mit fl. Luft, entfernt den nicht kondensierten H_2 u. erwärmt das Kondensat im CS_2-Kühlbade (s. u.) auf —112°. Während B_4H_{10} u. die schweren Borwasserstoffe bei dieser Temp. nicht flüchtig sind, verdampft reines B_2H_6. Die Zus. des B_2H_6 ließ sich nach mehreren Verff. beweisen. Der verflüssigte Borwasserstoff zeigt bei —112,1° die genau konstante Tension 224 mm. Für die Analyse stehen 2 Methoden zur Verfügung: 1. Zers. des Gases mit W.; diese erfolgt beim Schütteln in kurzer Zeit nach: $B_2H_6 + 6H_2O = 2H_3BO_3 + 6H_2$. Aus einem Teile Gas entstehen daher 6 Tle. H_2. Die bei der Zers. gebildete Lsg. enthält alles Bor als Borsäure, die mit $^1/_{10}$-n. Barytlauge unter Zusatz von Mannit titriert wurde. 2. Analyse durch Explosion des Gases mit überschüssiger Luft: $B_2H_6 + 3O_2 = B_2O_3 + 3H_2O$. Die Volumkontraktion beträgt das Vierfache des angewendeten B_2H_6-Volumens. Als D. ergab sich 13,8, als Mol.-Gew. 27,8 (ber. 28,0).

B_2H_6 ist ein farbloses Gas von charakteristischem, widerlichem Geruch, der an

B_4H_{10}, zugleich aber auch an H_2S erinnert. Die Tensionen des B_2H_6 sind bei —130° 4 cm, —120° 10 cm, —110° 25 cm, —100° 40 cm und —90° 65 cm. Kp_{760} —87 bis —88°. Bei dem F. des CS_2, —112,1°, beträgt die Tension 224 mm. Der F. liegt unter —140°. Die Beständigkeit des B_2H_6 ist viel größer als diejenige des B_4H_{10}. Zwei Proben B_2H_6, von denen die eine im Dunkeln, die andere im Sonnenlicht bei gewöhnlicher Temp. aufbewahrt wurde, änderten ihr Volumen in einer Woche nicht merklich. Immerhin scheint sich auch B_2H_6 bei Zimmertemp. langsam zu zers. Funkt man B_2H_6, so scheiden sich, und zwar deutlich langsamer als bei B_4H_{10}, neben Bor auch höchst widerlich riechende, nichtflüchtige Borwasserstoffe aus. Beim Erhitzen mit freier Flamme zers. sich B_2H_6 unter Abscheidung farbloser und gelblicher, fester Borwasserstoffe. Als Hauptprod. bildet sich die in langen Nadeln krystallisierende, leicht sublimierende, farblose Substanz, die auch aus B_4H_{10} entstand. Wahrscheinlich ist sie beim B_4H_{10} erst das sekundäre Zersetzungsprod. des primär gebildeten B_2H_6. Bei höherer Temp. gehen die festen Borwasserstoffe allmählich in Bor und H_2 über. Die Krystalle entstehen aus B_2H_6 schon langsam bei 100°; bei der Darst. des B_2H_6 aus B_4H_{10} ist also zu langes Erhitzen zu vermeiden. Durch W. werden die zum Teil über zentimeterlangen Krystallnadeln nicht verändert; in NaOH lösen sie sich.

Ultraviolettes Licht wirkt zers. auf B_2H_6; es wird unter Volumvergrößerung eine gelbstichig-weiße Substanz ausgeschieden. An der Luft entzündet sich B_2H_6 nur, wenn ihm andere Borwasserstoffe beigemengt sind. Gegen W. ist B_2H_6 höchst empfindlich, ungleich mehr als B_4H_{10}. Schon ein Tropfen W. genügt, um das Gas in wenigen Sekunden zu zersetzen: $B_2H_6 + 6H_2O = 2H_3BO_3 + 6H_2$. Mit Alkalien reagiert B_2H_6 ähnlich wie B_4H_{10}; es bildet mit NaOH Lsgg. (Hypoborate), die beim Ansäuern augenblicklich H_2 abgeben u. dann Borsäure enthalten. Während B_4H_{10} durch NaOH erst vollständig absorbiert wird, entw. B_2H_6 sofort etwas H_2; insgesamt liefert 1 Vol. 6 Vol. H_2. Auch das Fett der Hähne und Schliffe absorbiert etwas B_2H_6 und zers. es langsam. — B_2H_6 zeichnet sich vor B_4H_{10} durch seine Beständigkeit aus. Das Bor muß in B_2H_6 mindestens 4-wertig sein, besitzt also dem H gegenüber nicht die Höchstvalenz 3. Wahrscheinlich tritt das B in seinen H-Verbb. 4-wertig auf wie der C. Die Wasserstoffverbb. des Bors gleichen denen des C in den Kpp. (B_2H_6: —87°, C_2H_6: —90°; B_4H_{10}: +16°, C_4H_{10}, normal: +1, dagegen Si_2H_6: —7°), unterscheiden sich aber von ihnen erheblich durch ihre Unbeständigkeit. Ein so leichtes Übergehen von Wasserstoffverbb. in andere, teils niedriger, teils höher molekulare, bei Zimmertemp. ist eine bisher unbekannte Erscheinung; überhaupt bietet die Chemie des Bors noch manche Rätsel.

Die leichte Zerstörbarkeit des B_2H_6 durch W. erklärt, warum B_2H_6 nicht in nennenswerter Menge in dem Gase auftritt, welches bei der Zers. des Mg-Borids durch SS. entsteht. Wahrscheinlich bilden sich zunächst hauptsächlich Borwasserstoffe mit kleineren Molekülen, die aber sofort durch W., MgO oder S. zerstört werden. Nur dem glücklichen Umstand, daß B_4H_{10} verhältnismäßig beständig gegen W. ist, muß man es verdanken, daß sich dieser Borwasserstoff, wenn auch in kleinster Ausbeute, isolieren und als Ausgangsmaterial für die Darst. anderer Borwasserstoffe verwenden läßt. — Bei den Unterss. bedienten sich Vff. zur stundenlangen Innehaltung einer konstanten Temp. von —112° eines Bades von schmelzendem CS_2. Zur Herst. dieses Bades füllt man einen DEWARschen Zylinder etwa zur Hälfte mit fl. Luft und trägt unter Umrühren langsam reinen CS_2 ein, bis fast nur der erstarrte lockere, schneeartige CS_2 vorhanden ist (der fl. Luft eingesaugt enthält); mehr CS_2 darf nicht zugegeben werden. Von diesem Schnee trägt man in bis zum beginnenden Erstarren abgekühlten CS_2 so viel ein, daß ein dicker Brei entsteht. Ein derartiges Bad hält die Temp. stundenlang. Nach Beststt. von H. VON SIEMENS (Berlin) liegt der F. des *Schwefelkohlenstoffs* bei —112,1°. (Ber.

Dtsch. Chem. Ges. **46**. 1959—71. 21/6. [29/5.] Breslau. Anorg.-chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) JOST.

Theodore W. Richards und **Marshall W. Cox**, *Der wasserfreie Zustand und die Beständigkeit von geschmolzenem Lithiumperchlorat und ihre Beziehung zu dem Atomgewicht des Silbers.* Bei 300° geschmolzenes *Lithiumperchlorat* verliert beim Erhitzen auf 400° keine merklichen Mengen Wasser. Beim langsamen Erhitzen findet keine starke Sauerstoffentw. statt, beim raschen Erhitzen auf 430° erfolgt weitgehende Zers. Das von RICHARDS und WILLARD zur Atomgewichtsbest. von Lithium u. Silber (Pub. CARNEGIE Inst. of Washington Nr. 125 u. Journ. Americ. Chem. Soc. **32**. 4; C. **1910**. I. 800) verwendete Salz scheint demnach so rein wie möglich gewesen zu sein. Die wiederholten Bestst. bestätigen den Wert 107,871 für das At.-Gew. des Silbers. Trotzdem kann man nicht mit absoluter Sicherheit behaupten, daß nicht eine Spur W. nach der Zers. des Salzes im Rückstand zurückgehalten wird. (Chem. News **107**. 267—68. 6/6. HARVARD University Cambridge. Mass.) JUNG.

Alexander Fleck, *Die chemische Natur einiger radioaktiver Zerfallsprodukte. Uran X* und *Radioaktinium* gleichen in chemischer Hinsicht dem *Thorium*, von dem sie auch nicht getrennt werden können. *Mesothorium 2* konnte durch keine chemische Rk. vom *Aktinium* getrennt werden. *Thorium B* ist untrennbar vom *Blei*. Auch *Radium B* u. *Aktinium B*, die sehr große Ähnlichkeit im chemischen Verhalten mit Blei zeigen, lassen sich anscheinend nicht von diesem trennen. *Thorium C*, *Radium C* und *Aktinium C* zeigen große Ähnlichkeit mit *Wismut* u. folgen diesem Element bei allen chemischen Rkk. Durch direkte Messung der Aktivität des aus Radium E entstehenden *Radiums F* konnte bestätigt werden, daß zwischen Radioblei und Polonium nur ein Prod., nämlich Radium E, existiert. *Radium E* besitzt chemische Eigenschaften, die mit denen des Wismuts in jeder Hinsicht übereinstimmen. Was die zahlreichen chemischen Rkk. anbetrifft, deren Unters. zu den vorstehenden Resultaten führte, so muß auf das Original verwiesen werden. (Journ. Chem. Soc. London **103**. 381—99. März. Glasgow. Univ. Phys.-Chem. Department.) BUGGE.

Alexander Fleck, *Die Existenz des Uran Y.* Vf. hat die von ANTONOFF ausgeführten Verss., nach denen ein neues Zweigprodukt des Urans, das *Uran Y*, existieren soll (vgl. Philos. Magazine [6] **22**. 419; C. **1911**. II. 1581) nachgearbeitet. Als Ausgangsmaterial diente Uranylnitrat, das Thorium enthalten hatte, aber zweimal durch Behandeln mit überschüssigem Ammoniumcarbonat gereinigt worden war. Als die Eisen enthaltende Uranlsg. in Ggw. von überschüssigem Ammoniumcarbonat gekocht wurde, verhielt sich das hierbei erhaltene aktive Prod. bei der Messung in einem Elektroskop mit 0,1 mm Al ähnlich wie es von ANTONOFF beobachtet worden war. Bei der Messung dieses Prod. in einem Elektroskop mit 0,1 mm Al erfolgte die Abnahme der Aktivität normal mit der Periode des U X. Durch Fällen von Pb als PbS in der sauren Lsg. des bei der Behandlung mit Ammoniumcarbonat erhaltenen aktiven Prod. wurde ein Nd. erzeugt, der ein aktives Element, nämlich Thorium B, enthielt. Wurde das Fe im Filtrat als Carbonat wiedergefällt, so enthielt es normal abklingendes Uran X. Auch bei anderen Verss., das hypothetische Uran Y zu isolieren, wurde nur die Anwesenheit von Uran X und Thorium B konstatiert; in keinem Falle ergaben sich Anzeichen für die Ggw. eines kurzlebigen Prod., dessen Vaterelement Uran 1 oder 2 hätte sein können. (Philos. Magazine [6] **25**. 710—12. Mai. [März.] Glasgow. Univ. Phys.-Chem. Department.) BUGGE.

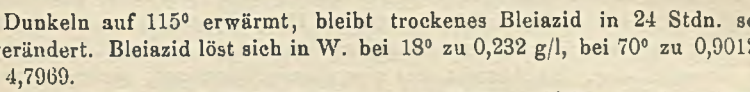
Richard Lorenz und **A. Liebmann**, *Bestimmung der Oberflächenspannung von geschmolzenem Blei gegen geschmolzene Mischungen von Bleichlorid und Kaliumchlorid. Ein Beitrag zur Theorie der Metallnebelbildung.* Vff. bestimmten nach der Methode der *Steighöhenbestimmung in Capillaren* (Beschreibung der Apparatur s. im Original) die Oberflächenspannungen von geschmolzenem Blei gegen geschmolzenes Bleichlorid und die Änderung derselben bei sukzessivem Zusatz von Kaliumchlorid, sowie den Einfluß der Temp. auf die Oberflächenspannung. Die Vermutung von LORENZ (Ztschr. f. Elektrochemie **13**. 585; C. **1907**. II. 1203), daß die Oberflächenspannung durch Zusätze geändert wird, erwies sich als richtig, und zwar wird sie durch KCl-Zusätze beträchtlich gesteigert. Mit der Temp. nimmt die Steigerung stark ab. Die Erscheinung des Verschwindens der Metallnebel bei KCl-Zusatz erinnert an das Ausflocken kolloider Substanzen mit dem Unterschiede, daß die Schmelzen schon vor dem Zusatz einen gut leitenden Elektrolyten enthalten. Die Metallnebelbildung nimmt mit steigender Oberflächenspannung des Metalles ab. (Ztschr. f. physik. Ch. **83**. 459—80. 6/6. [12/2.] Frankfurt a. M. Institut f. physik. Chem. d. physik. Vereins.) GROSCHUFF.

Lothar Wöhler und **W. Krupko**, *Über die Lichtempfindlichkeit der Azide des Silbers, Quecksilberoxyduls, Bleies und Kupferoxyduls, sowie über basisches Blei- und Cupriazid.* Beitrag zur Deutung des photographischen latenten Bildes. In der Frage, ob die Substanz des latenten Bildes im photographischen Prozeß ein Subhaloid oder eine Adsorptionsverb. kolloiden Silbers in überschüssigem Haloid enthält, ist letztere Auffassung wahrscheinlicher. Das metallische Ag des belichteten AgBr läßt sich nicht direkt wahrnehmen, ebensowenig wie die Halogenentw. Bei der großen Ähnlichkeit von Haloiden und Aziden bestand die Möglichkeit, aus dem Verhalten von Silberazid etc. im Licht Analogieschlüsse zu ziehen. In der Tat läßt sich hier die Entscheidung leicht treffen; beim Mercuroazid kann man schon nach ganz kurzer Belichtung Metall (Tröpfchen) u. Mk. wahrnehmen, während andererseits andere Eigenschaften, als die der mit Metall gemischten ursprünglichen Azide, auch bei Zers. weit über die Zus. von Subazid hinaus, nicht zu beobachten waren. Durch die Verss. an mehreren Aziden ist die Wahrscheinlichkeit erhöht worden, daß, wie hier, so bei den Haloiden als faßbares Primärprod. der Zers. keine Subverb., sondern Metall auftritt, welches nach vielen analogen Vorgängen in Gestalt einer Kolloidverb. das ursprüngliche Ag-Salz mannigfaltig zu färben vermag, und durch die B. solcher Adsorptionsverb. seine Eigenschaften derart ändert, daß es eine chemische Verb. in Lsg. mit dem ursprünglichen Ag-Salz vortäuschen kann.

Das weiße *Silberazid*, AgN_3, verändert sich weniger im Licht als Mercuro- und Pb-Azid, verhältnismäßig schnell nur bei direkter Bestrahlung. Erst wird es lichtlila, dann lichtviolett, grauviolett, dunkelgrau u. schwarzgrau. Ähnlich wirkt Quecksilberlicht, u. zwar nicht nur seine ultravioletten Strahlen. Die Zers. wurde im evakuierten Quarzgefäß vorgenommen u. an der Druckzunahme verfolgt. Beim Schütteln in W. verläuft die Rk. viel schneller. Zur Vermeidung von Explosionen wurden die Azide vorher mit einem Gummistöpsel fein zerrieben. Nach $7^1/_2$-monatiger Belichtung war das Azid fast schwarz, war aber noch nicht über die Zus. von Subazid hinaus zers. U. Mk. war viel glänzendes Metall sichtbar, das beim Lösen in NH_3 oder verd. H_2SO_4 zurückblieb. Wie Licht wirkt auch Kochen der wss. Suspension im Dunkeln. — Bei der anzunehmenden spontanen Zersetzbarkeit eventuellen Subazids war eine einwandfreie Beurteilung seiner Zwischenbildung in größerem Maße nur durch eine physikalische Eigenschaft des normalen Azids möglich, welche zwar durch größere Beimengungen von Metall oder des fraglichen Subazids, nicht aber schon durch kleine Mengen beeinflußt wird. Man fand, daß als

solche mit Vorteil die Empfindlichkeit gegen Schlag oder gegen Temperaturerhöhung verwendet werden kann. Vff. beschreiben die Ausführung dieser Unterss. näher. Es zeigte sich, daß das nahezu hälftig im Licht zers. Silberazid sich genau wie unbelichtetes verhält, gegen Schlag sowohl, wie gegen Temperaturerhöhung. Das Belichtungsprod. ist also kein Subazid, sondern ein Gemisch von Azid und Ag.

Das käsige, kalomelähnliche *Mercuroazid*, HgN_3, wird in der Sonne fast augenblicklich gelb, dann orange, rotbraun, schokoladenfarben, tiefdunkelbraun, fast schwarz, endlich metallischgrau. Die Zers. erfolgt unter N-Entw. Ohne Schütteln verändert sich nur die Oberfläche. Im Dunkeln bleibt das Azid monatelang unverändert; Gaslicht bewirkt in 24 Stdn. höchstens lichtgelbe Färbung. Schon nach 3—4 Min. langer Sonnenbestrahlung sind u. Mk. Metalltröpfchen sichtbar. Ein schwarzbraunes Mercuroazid mit makroskopischen Hg-Tropfen zeigte sich nicht unempfindlicher gegen Schlag als reines Azid. Bei 5-monatigem Schütteln unter W. im Licht ist die Zers. zu Metall fast vollständig. Trocken und im Vakuum im Dunkeln verändert sich Mercuroazid auch in 24 Stdn. bei 120—140° nicht. — Noch schneller als Mercuroazid zers. sich am Licht trockenes *Bleiazid*, PbN_6; die Färbung wird graugelb bis graubraun, unter W. kanariengelb bis chamoisfarben, bezw. orange bis rotbraun. Gleichzeitig tritt Oxydation des Pb ein, und es entsteht basisches Bleiazid. Drei gleichzeitige nichtgekuppelte Vorgänge bedingen NH_3-Bildung:



$$1.\ PbN_6 + 2H_2O = Pb(OH)_2 + 2NH_3; \qquad 2.\ PbN_6\ (\text{im Licht}) = Pb + 3N_2;$$
$$3.\ Pb + N_3H + 2H_2O = Pb(OH)_2 + N_2 + NH_3.$$

Im Dunkeln auf 115° erwärmt, bleibt trockenes Bleiazid in 24 Stdn. so gut wie unverändert. Bleiazid löst sich in W. bei 18° zu 0,232 g/l, bei 70° zu 0,9012 g/l; $D.^{16,5}_{16,5}$ 4,7969.

Cuproazid, CuN_3, durch Einfließenlassen von Kaliumsulfitlsg. in überschüssiges konz. $CuSO_4$, Zugabe von Essigsäure und Zutropfen einer Lsg. von Na-Azid; hellgraugrüner Nd.; Entzündungstemp. 220°. Wird im Licht tiefdunkelrot mit violettem Einschlag unter N-Entw. U. Mk. ist Metall zu erkennen. — *Basisches Bleiazid*, PbO, PbN_6, aus den Komponenten in h. W.; sechsseitige, doppelbrechende Blättchen. — *Basisches Cupriazid*, CuO, CuN_6, beim Erhitzen des neutralen Azids unter W. im indifferenten Luftstrom bei 70—80°; gelb; entzündet sich bei 245°. — Basisches Mercuriazid läßt sich nicht wie Bleiazid erhalten, da infolge der größeren Löslichkeit des Mercuriazids beim Erkalten sich so große Krystalle bilden, daß freiwillige Detonation erfolgt. Je größer die Krystalle, desto größer die Empfindlichkeit. Krystalle von 3 mm Länge und 0,25 mm Dicke detonierten beim Zerbrechen oder Berühren mit der Federfahne wie Jodstickstoff, während Krystalle von 0,1 mm Durchmesser erst bei 65 mm Fallhöhe, u. fein krystallinisches Pulver erst bei 200 mm Fallhöhe detonierten. Ebenso empfindlich sind die großen Krystalle von Cupriazid. Silberazid, das besonders unempfindlich ist, zeigt selbst in größeren Krystallen keine spontane Explosion. Auch beim Bleiazid variiert die Fallhöhe mit der Größe der Krystalle. Bei sämtlichen Aziden wird die Entzündungstemp. nur unwesentlich durch die Krystallgröße beeinflußt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2045—57. 21/6. [6/6.] Karlsruhe u. Darmstadt. Chem. Inst. d. Techn. Hochschulen.)

JOST.

James Frederick Spencer, *Cuprijodat* wird am zweckmäßigsten gewonnen durch Zugabe eines Überschusses einer Kaliumjodatlsg. zu einer konz. Lsg. von Cuprinitrat. Der blaßblaue Nd. ist $Cu(JO_3)_2 \cdot H_2O$. Aus Kupfersulfatlsgg. von bekannten Konzentrationen unter Zusatz von einigen Gramm Hg, Mercurojodat und Cuprijodat wurde eine Elektrode dritter Art für die Messung von Cupriionen zusammengesetzt und geeicht: $E = 0{,}6060 - 0{,}0297 \log Cu^{\cdot\cdot}$ bei 25°. Die Löslich-

keit von $Cu(JO_3)_2 \cdot H_2O$ in W. beträgt $3{,}30 \cdot 10^{-3}$ g-Mol. pro Liter bei 25°. KJO_3 und $CuSO_4$ erniedrigen die Löslichkeit des Cuprijodats normal und ohne B. von Komplexsalzen. (Ztschr. f. physik. Ch. **83**. 290—96. 27/5. [7/2.] London. BEDFORD College.) LEIMBACH.

G. Rack, *Über das gegenseitige Verhalten des Zinnchlorürs und der Chloride des Kaliums und Natriums beim Krystallisieren aus dem Schmelzfluß.* Vf. fand, daß KCl mit einer Unterkühlung von 2° bei 777°, NaCl mit einer solchen von ca. 2° bei 800° krystallisiert, u. Zinnchlorür bei 239° unter teilweiser Zers. schmilzt. $SnCl_2$ siedet bei 620°. Um bei den KCl- oder NaCl-reichen Schmelzen den Verlust an $SnCl_2$ möglichst einzuschränken, wurde im Glasröhrchen zuerst das Alkalichlorid zum Schmelzen gebracht und dann die zugehörige Menge $SnCl_2$ hinzugefügt. Letzteres krystallisierte in den Drusenräumen der Schmelzkuchen in ca. 1 cm langen Nadeln des rhombischen Systems mit negativer Doppelbrechung. — Das System *Zinnchlorür-Kaliumchlorid* weist zwei Verbb. mit echtem F., also drei Teilsysteme auf. Ein eutektischer Punkt liegt bei 201° u. einer Konzentration von ca. 17 Mol.-% KCl auf 83 Mol.-% $SnCl_2$. Bei 208° scheidet sich die *Verb.* $3\,SnCl_2 \cdot KCl$ ab. Der Dünnschliff des Schmelzkuchens von 25 Mol.-% KCl und 75 Mol.-% $SnCl_2$ ließ nur eine Krystallart erkennen. Im konvergenten polarisierten Licht ein Achsenkreuz mit kaum merklich auseinandergehenden Hyperbelästen, gerade Auslöschung, negative Doppelbrechung. — Im 2. Teilsystem liegt ein eutektischer Punkt bei 180° und einer Konzentration von ca. 38 Mol.-% KCl. Bei 224° erhält man die Krystalle der *Verb.* $SnCl_2 \cdot KCl$ mit negativer Doppelbrechung u. dem Achsenkreuz einachsiger Krystalle im konvergenten polarisierten Licht. — Das 3. Teilsystem stellt einen Grenzfall dar. Es besteht aus nur einem Kurvenast, welcher das Gleichgewichtsgebiet der primär krystallisierenden Phase KCl mit der fl. Schmelze vom Existenzgebiet der fl. Phase trennt. — Die wasserfreien Salze zu den aus der Literatur bekannten Hydraten $SnCl_2 \cdot 2KCl \cdot H_2O$ und $SnCl_2 \cdot 2KCl \cdot 2H_2O$ konnten aus dem Schmelzfluß nicht erhalten werden.

Das *System Zinnchlorür-Natriumchlorid* liefert einen einfachen Erstarrungstypus; der eutektische Punkt liegt bei 183° und einer Konzentration von ca. 32 Mol.-% NaCl auf 68 Mol.-% $SnCl_2$. (Die Konzentrationstemperaturdiagramme und die zugehörigen Tabellen siehe im Original.) (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1913**. 373—79. 15/6. Berlin.) ETZOLD.

H. Copaux, *Über die Konstitution der Paramolybdate und Parawolframate.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **156**. 71; C. **1913**. I. 689.) Vf. betrachtet die Paramolybdate und Parawolframate mit MIOLATI als Substitutionsprodd. Die Paramolybdate sind von der Orthomolybdänsäure, MoO_6H_6, abzuleiten, deren Salze, MoO_6M_6, die in freiem Zustande unbekannt sind, durch die Einführung von Mo_2O_7-Radikalen beständig werden. Durch Ersatz von 3 O-Atomen in dem Molekül MoO_6M_6 gelangt man zu den Paramolybdaten (nebenstehend). — Die Parawolframate betrachtet Vf. als Hydrowolframate und gibt ihnen die Formel $[H(W_2O_7)_3]M_5' + aq.$ — Als Stütze dieser Formeln führt Vf. die beiden folgenden Tatsachen an. Die komplexen Wolframate absorbieren energisch die ultravioletten Lichtstrahlen, während die einfachen Wolframte diese Eigenschaft kaum besitzen. Der Unterschied zwischen den einfachen u. komplexen Molybdaten in dieser Beziehung ist weniger groß, als bei den Wolframaten, aber in beiden Fällen groß genug, um als Zeichen der Komplexität gelten zu können. Die beiden ersteren der folgenden Salze,

$$\left[\begin{matrix} Mo \cdot (Mo_2O_7)_3 \\ O_3 \end{matrix}\right] M_6' + aq.$$

welche Konstitutionswasser enthalten, werden in Übereinstimmung mit ihren Formeln durch Hitze weniger leicht entwässert als die letzteren; sie enthalten an W.:

	$[H(W_2O_7)_3]Na_5$ + $13{,}5\,H_2O$	$[H(W_2O_7)_3]K_5$ + $5\,H_2O$	$\left[\begin{matrix}Mo(Mo_2O_7)_3\\O_4\end{matrix}\right]Na_6$ + $22\,H_2O$	$\left[\begin{matrix}J(Mo_2O_7)_3\\O_4\end{matrix}\right]Na_6$ + $14\,H_2O$
bei 110°	2,5	2,7	1	0,3% W.
bei 150°	2	2,2	0,5	0,1 „ „
bei 200°	1,2	1,2	0	0 „ „
bei 350°	0,7	0,7	0	Jodaustritt

(C. r. d. l'Acad. des sciences **156**. 1771—74. [9/6.*]) DÜSTERBEHN.

P. Leroux, *Magnetische Untersuchung der Konstitution einiger Antimonlegierungen.* Untersucht wurden die *Blei-Antimon-* und *Zinn-Antimon-Legierungen* mit Hilfe der magnetischen Wage von CURIE und CHENEVEAU. Es ergab sich, daß Sn und Sb eine Verb. von der Zus. SnSb und eine feste Lsg. mit 95% Sb bilden, während die Kurve der Pb-Sb-Legierungen darauf hindeutet, daß diese Legierungen weit komplizierter sind als im allgemeinen angenommen wird, u. daß wahrscheinlich eine Verb. mit 85—86% Sb existiert. (C. r. d. l'Acad. des sciences **156**. 1764—66. [9/6.*].) DÜSTERBEHN.

Rudolf Ruer und **Kiosuke Kaneko**, *Über den spezifischen Widerstand und die Härte der Nickel-Kobalt-Legierungen.* (Vgl. Metallurgie **9**. 419; C. **1912**. II. 1614.) Der Widerstand der Co-Ni-Legierungen steigt von reinem Ni an mit steigendem Kobaltgehalt zuerst sehr stark an, erreicht bei etwa 15—20% Co sein Maximum u. nimmt von 20—100% Co annähernd linear ab. Die Härtekurve zeigt einen ganz anderen Verlauf, als man nach KURNAKOW u. SHEMTSCHUSHNY (Ztschr. f. anorg. Ch. **60**. 1; C. **1908**. II. 1991) erwarten sollte. Besonders auffällig ist nach dem fast horizontalen Verlauf zwischen 10 und 60% Co der starke Anstieg bei etwa 70% Co, durch den die Kurve fast in zwei Teile zerfällt. Die Ni-Co-Legierungen mit mehr und mit weniger als 70% Co unterscheiden sich auch noch bezüglich anderer Eigenschaften voneinander. So wurde eine zwillingsartige Streifung der Krystallpolygone nur bei Legierungen mit 70% u. mehr Co, nicht aber bei solchen mit weniger als 70% Co beobachtet. Ferner war auch das magnetische Verhalten vor der Umwandlung bei den Legierungen mit 80% u. mehr Co ein etwas anderes als bei den mit niedrigerem Co-Gehalt. Die ungeglühten Reguli zeigen an verschiedenen Stellen merkwürdige Ungleichmäßigkeiten in der Härte, für welche Konzentrationsdifferenzen innerhalb der Reguli kaum verantwortlich zu machen sind, da sie nicht nur bei solchen mit 60%, sondern auch bei solchen mit 40% Co auftreten. (Ferrum, Neue Folge der „Metallurgie" **10**. 257—60. 8/6. Aachen. Inst. f. theoret. Hüttenkunde u. physik. Chem. d. Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

Organische Chemie.

George Bell Frankforter und **Francis Cowles Frary**, *Gleichgewichte in Systemen, die Alkohole, Wasser und Salze enthalten, mit einer neuen Methode der Alkoholanalyse. Kaliumfluorid vermag Äthylalkohol aus seinen wss. Lsgg. auszusalzen.* Zur Aufklärung dieser Erscheinung wurden die *Zustandsdiagramme von Methyl-, Äthyl- und Propylalkohol mit W. und Kaliumfluorid und -carbonat* bei Zimmertemp. aufgenommen. Die Löslichkeit des KF in absol. A. nimmt durch Wasserzusatz etwas ab, um dann wieder zu steigen. Auf Grund der Löslichkeitskurve von KF in A.-W. wird folgende *Methode zur Best. von W. in A.* vor-

geschlagen. Eine mit Glasstöpsel versehene Flasche wird mit einer gewogenen Menge frisch erhitzten Kaliumfluorids und einer bestimmten Menge des wss. Alkohols beschickt und gut durchgeschüttelt, bis sich das Fluorid gelöst und zwei fl. Schichten gebildet haben. Dann gibt man unter Schütteln so lange W. hinzu, bis die beiden fl. Phasen homogen werden, und wägt die hinzugefügte Menge W. Aus diesen Daten kann man nach einer im Original einzusehenden Tabelle den Wassergehalt des A. ziemlich genau berechnen. Eine geringe Menge Methylalkohol kann in Rechnung gesetzt werden.

Kaliumfluorid ist ein besseres Trockenmittel für Fll. als Pottasche, da der Dampfdruck seiner gesättigten Lsg. geringer als der einer gesättigten Pottaschelsg. ist. Das wasserfreie *Kaliumfluorid* ist der Pottasche *als wasserentziehendes Mittel* auch wegen seiner größeren Löslichkeit in organischen Fll. vorzuziehen. (Journ. of Physical Chem. **17**. 402—73. Mai. Univ. Minnesota.) MEYER.

Jean Nivière, *Darstellung des Diglycerinalkohols.* (Forts. von S. 345.) Es stand zu erwarten, daß man durch Blockierung der OH-Gruppen des Monochlorhydrins, z. B. durch Acetylradikale, und Einw. dieses a. Chlordiacetins auf die Mononatriumverb. des Glycerins zum a. Diacetin des Diglycerinalkohols und durch Verseifen dieses Diacetins zum gesuchten Alkohol gelangen würde. Das *a. Chlordiacetin*, Kp.$_9$ 113—114°, erhielt Vf. in einer Ausbeute von 75% durch dreistündiges Kochen von α-Monochlorhydrin mit überschüssigem Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler. Wider Erwarten bildet sich aber bei der Einw. dieses a. Chlordiacetins auf die Mononatriumverb. des Glycerins das a. Diacetin des Diglycerinalkohols nur als Nebenprod.; als Rückstand der Dest. erhielt Vf. einen mit W. aufquellenden Körper. — Man gelangt dagegen zum Diglycerinalkohol, wenn man äquimolekulare Mengen von Glycid und Glycerin 6—7 Stdn. auf dem Wasserbade aufeinander einwirken läßt, das Reaktionsprod. acetyliert und das resultierende Tetraacetin verseift. Zur Darst. des *Glycids* modifizierte Vf. das Verf. von BIGOT in der Weise, daß er das Na in Mengen von etwa je 2 g auf die äth. Lsg. des Monochlorhydrins bei einer 40° nicht übersteigenden Temp. einwirken ließ; Ausbeute 55 anstatt 29%. — *Tetraacetin des Diglycerinalkohols*, ölige Fl., Kp.$_3$ 196—197°, D.^{17} 1,1835, l. in jedem Verhältnis in Ä., A., Essigsäure, unl. in W. Man verseift dieses Tetraacetin mit der gerade notwendigen Menge alkoh. Natronlauge, gibt etwas weniger als die zur Neutralisation notwendige Menge H_2SO_4 hinzu, wäscht das Alkalisalz mit A., verjagt den A. unter gewöhnlichem Druck und destilliert den Rückstand im Vakuum. Der *Diglycerinalkohol*, Kp.$_6$ 235—240° unter beginnender Zers., bildet eine schwach gelbliche, äußerst dickliche, hygroskopische Fl., l. in W. und A., unl. in Ä. — Aus den Rückständen des technischen Glycerins ließen sich nach vorheriger Acetylierung ca. 2% Diglycerinalkohol isolieren. (C. r. d. l'Acad. des sciences **156**. 1776—78. [9/6.*].) DÜSTERBEHN.

Paul Sabatier und **A. Mailhe**, *Über die Verwendung von Calciumcarbonat als Katalysator der organischen Säuren und ihrer Anhydride.* (Vgl. J. B. SENDERENS, C. r. d. l'Acad. des sciences **154**. 1518; C. **1912**. II. 234.) Angewandt wurde gefälltes $CaCO_3$ in 15—40 cm langer Schicht, über welches die Dämpfe der betreffenden S. oder des Gemisches von zwei SS. bei 450—500° geleitet wurden. *Essigsäure* lieferte hierbei in Bestätigung der Angaben von CONROY in nahezu theoretischer Ausbeute *Propanon*, *Propionsäure* in einer Ausbeute von 86% *Diäthylketon* neben etwas Propanal und 2% an brennbaren Gasen (Äthylen, H, CO). Mit steigendem Mol.-Gew. der SS. nimmt die B. von Aldehyd und brennbaren Gasen zu. Immerhin liefert *n. Buttersäure* noch 77% *Dipropylketon*, während 5% in Butanal, 13% in gasförmige Prodd. übergehen. *Isobuttersäure* bildet nur 35% *Diisopropylketon*,

n. Valeriansäure 32% *Dibutylketon* und 10% Valeral, *Isovaleriansäure* 25% *Diisobutylketon* und 12% Isovaleraldehyd. — *Benzoesäure* zerfällt unter den gleichen Bedingungen bei ca. 550° in Bzl. und CO_2, dagegen liefert ein Gemisch von 2 Mol. Essigsäure und 1 Mol. Benzoesäure 0,65 Mol. *Acetophenon* und 1,3 Mol. Aceton, ein solches von Propionsäure und Benzoesäure 75% *Äthylphenylketon.*

Essigsäureanhydrid liefert bei 450—500° Propanon, *Propionsäureanhydrid* Diäthylketon in sehr guter Ausbeute. Aus *Isovaleriansäureanhydrid* erhält man 52% Diisobutylketon neben 17% *Isovaleraldehyd* und gasförmigen Prodd. Ein Gemisch aus gleichen Volumina Propionsäure- und Buttersäureanhydrid liefert bei ca. 500° nahezu gleiche Mengen von Diäthylketon und *Äthylpropylketon* neben Dipropylketon und geringen Mengen von Butanal. *Benzoesäureanhydrid* liefert oberhalb 550° neben Zersetzungsprodd. (Bzl., CO_2, CO) ziemlich beträchtliche Mengen von *Benzophenon* und *Anthrachinon.* (C. r. d. l'Acad. des sciences **156**. 1730—34. [9/6.*].)

DÜSTERBEHN.

Emil Fischer und **Max Bergmann**, *Methylderivate der δ-Aminovaleriansäure und des dl-Ornithins.* WINTERSTEIN hat durch Hydrolyse der aus Ricinussamen isolierten Eiweißstoffe eine Diaminosäure gewonnen, welche isomer mit dem Lysin ist und mit Wismutkaliumjodid eine charakteristische, wl. Verb. bildet (Ztschr. f. physiol. Ch. **45**. 69; C. **1905**. II. 498). Die Vff. vermuteten, daß die WINTERSTEINsche Substanz ein Monomethylornithin ist, und wurden dadurch veranlaßt, die Methylderivate des Ornithins zu synthetisieren. Das *α-Monomethylornithin*, $NH_2 \cdot CH_2CH_2CH(NHCH_3) \cdot CO_2H$, wird leicht durch Hydrolyse der δ-Nitrobenzoylverb. (E. FISCHER, ZEMPLÉN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 2992; C. **1909**. II. 1345) gewonnen. Sie unterscheidet sich von dem WINTERSTEINschen Körper durch das Verhalten gegen Wismutkaliumjodid, durch welches sie ebensowenig wie das Ornithin selbst bei Ggw. von HCl gefällt wird. Sie zeigt eine gewisse Ähnlichkeit mit dem *Kanirin* (vgl. SUZUKI, C. **1913**. I. 1042). Verss. zur Synthese des δ-Methylornithins, $CH_3NH \cdot CH_2CH_2CH_2CH(NH_2) \cdot CO_2H$, haben jedoch noch nicht zum Ziele geführt. Dagegen wurde die als Ausgangsmaterial in Betracht kommende *δ-Methylaminovaleriansäure*, $CH_3NH \cdot CH_2CH_2CH_2CH_2CO_2H$, und das *α,δ-Dimethylornithin*, $CH_3NH \cdot CH_2CH_2CH_2CH(NHCH_3) \cdot CO_2H$, gewonnen. Beide lassen sich leicht aus den nichtmethylierten Aminosäuren durch Wechselwrkg. von Jodmethyl und der alkal. Lsg. ihrer Benzolsulfoverb. bereiten. Dieses Verf. der *Methylierung von Aminosäuren* wurde dann auch auf das Glykokoll angewendet; doch ist es praktisch, an Stelle der Benzolsulfoverb. das *p-Toluolsulfoderivat* anzuwenden, da einerseits p-Toluolsulfochlorid billiger ist als Benzolsulfochlorid, andererseits die hinterher abzuspaltende p-Toluolsulfosäure in konz. HCl wl. ist und sich so leicht entfernen läßt, wenn die methylierte Aminosäure als salzsaures Salz isoliert werden soll.

Das Dimethylornithin ist dem Ornithin und dem α-Methylornithin ähnlich; sein Hydrochlorid gibt nur in ziemlich konz. Lsg. mit Wismutkaliumjodid Krystalle. Die δ-Methylaminovaleriansäure gleicht im allgemeinen der nichtmethylierten Aminosäure, z. B. geht sie beim Erhitzen leicht in *N-Methyl-α-piperidon* (I.) über. Bemerkenswert ist die geringe Löslichkeit des Phosphorwolframats in W., wodurch sie leicht mit den Diaminosäuren verwechselt werden kann.

I. $CH_2CH_2CH_2CO \cdot NCH_3$

II. $N : CHC_6H_5$
$CH_2CH_2CH_2CHCO \cdot NH$

III. $CH_2CH_2CH_2—C—CH_2CH_2CH_2$
$NH——CO\ OC——NH$

Die von E. FISCHER u. E. ABDERHALDEN als *Spaltprod. des Caseins* angegebene S., welche wegen der Schwerlöslichkeit des Phosphorwolframats zu den Diaminosäuren gezählt und mit dem Namen *Diaminotrioxydodecansäure* bezeichnet worden

war, dürfte nicht die Struktur einer solchen haben; sie dürfte wahrscheinlich eine einfachere, vielleicht methylierte Aminosäure oder ein Gemisch von solchen sein.

Inaktives *Ornithin*, dargestellt aus δ-Benzoylornithin und konz. HCl, krystallisiert leicht aus W. und ist dann in absol. A. auch beim Kochen wl. — *m-Nitrobenzoyl-α-methylamino-δ-valeriansäure*; die früher gegebene Vorschrift zur Darst. derselben wird verbessert; m-Nitrobenzoyl-δ-amino-α-bromvaleriansäure wird in wss. Methylaminlsg. von 33% gel. und bei 20° 4½ Stdn. aufbewahrt; Nädelchen; fast unl. in A., Methylalkohol und Ä.; liefert mit konz. HCl im Wasserbad nach 22 Stdn. *α-Methylornithin* (*α-Methylamino-δ-aminovaleriansäure*), $NH_2CH_2CH_2CH_2CH(NHCH_3)\cdot CO_2H$, welche aus dem Dihydrochlorid mittels Silbersulfat in Freiheit gesetzt wurde; Krystalle; schm. von 82—100° zu einer trüben Fl., welche gegen 115° klar wird u. bei höherer Temp. Blasen wirft; sll. in W. mit stark alkal. Rk.; die wss. Lsg. entwickelt beim Kochen einen Geruch wie Ornithin selbst, wahrscheinlich infolge einer geringen Zers. in CO_2 und Diamin; die wss. Lsg. fällt Ferrisalze und l. gefälltes Kupferoxyd mit blauer Farbe. Die freie S. ist ferner zll. in h. A., wird aus dieser Lsg. durch Ä. gefällt, und swl. in Essigester. — $C_6H_{14}O_2N_2\cdot 2HCl$; vier- oder sechseckige Täfelchen oder prismenartige Formen oder vierseitige, flache, rhombenähnliche Platten; schm. gegen 207—210° (korr.) unter Gasentw.; wl. in h. absol. A.; die wss. Lsg. reagiert sauer. — Pikrat, $C_6H_{14}O_2N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$; gelbe Nädelchen oder Prismen (aus h. W.); schm. gegen 205 bis 206° (korr.) unter Zers. — Chloroplatinat; zers. sich wasserfrei gegen 218° (korr.). Ein Tetrahydrat, $C_6H_{14}O_2N_2\cdot H_2PtCl_6 + 4H_2O$, entstand, als die Lsg. in reinem W. an der Luft verdunstete; gelbe Prismen. Das Monohydrat, $C_6H_{14}O_2N_2\cdot H_2PtCl_6 + H_2O$, bildet sich beim Verdunsten der unter Zusatz von wenig HCl hergestellten wss. Lsg. an der Luft; zentrische Büschel verwachsener rotgelber Nadeln oder Prismen.

Dibenzolsulfo-dl-ornithin (Dibenzolsulfo-α,δ-diaminovaleriansäure), $C_{17}H_{20}O_6N_2S_2 = C_6H_5SO_2\cdot NHCH_2CH_2CH_2CH(NH\cdot SO_2C_6H_5)\cdot CO_2H$; aus dl-Benzoylornithin beim Kochen mit konz. HCl nach 8 Stdn. und Behandeln der Fl. mit NaOH und Benzolsulfochlorid bei 46—48°; mkr., biegsame Nädelchen (aus Essigester + PAe.) mit 1 Mol. H_2O; schm. trocken bei 155—157° (korr.); nimmt an feuchter Luft rasch annähernd 1 Mol. H_2O auf; ll. in A. und Aceton, zll. in h. W., wl. in Bzl. und Chlf.; liefert mit NaOH und Benzolsulfochlorid bei 65° *Dibenzolsulfodimethyl-dl-ornithin* (Dibenzolsulfo-α,δ-dimethylaminovaleriansäure), $C_{19}H_{24}O_6N_2S_2 = C_6H_5SO_2\cdot N(CH_3)\cdot CH_2CH_2CH_2CH\cdot[N(CH_3\cdot SO_2C_6H_5]\cdot CO_2H$; mkr., drusenartig vereinigte Plättchen oder derbere Formen (aus Essigester + PAe.); F. 141—142° (korr.); zll. in A., zwl. in h. Bzl., wl. in h. W. und swl. in Ä.; geht mit HCl (D. 1,19) bei 100° nach 24 Stdn. über in *N-Dimethylornithin*; über das Phosphorwolframat wurde mittels Barytwasser das Dihydrochlorid, $C_7H_{16}O_2N_2\cdot 2HCl$, hergestellt; mkr., vielfach sechsseitige Plättchen (aus A. + Ä.); sll. in W. — $C_7H_{16}O_2N_2\cdot H_2PtCl_6$; gelbrote, warzenförmige Krystallaggregate; färbt sich gegen 210° dunkel und schm. gegen 220° (korr.) unter Gasentw.

Benzolsulfo-δ-aminovaleriansäure; aus δ-Aminovaleriansäure in alkal. Lsg. mit Benzolsulfochlorid; liefert mit ²/₁-n. NaOH u. Jodmethyl bei 63—65° *Benzolsulfo δ-methylaminovaleriansäure*, $C_{12}H_{17}O_4NS = C_6H_5SO_2\cdot N(CH_3)\cdot CH_2CH_2CH_2CH_2CO_2H$; flache Nadeln oder Prismen; F. 70—71° (korr.); l. in h. W. u. Ä., sll. in A., Aceton, Chlf. u. Bzl.; ll. in rauch. HCl; liefert mit HCl im Wasserbad nach 18 Stdn. über das Phosphorwolframat *δ-Methylaminovaleriansäure*, $C_6H_{13}O_2N$; Nadeln oder Prismen (aus A. + Ä.); F. 121—122° (korr.); die schwach salzsaure Lsg. liefert mit Wismutkaliumjodidlsg. tiefrote, schiefe Tafeln oder Prismen. — Phosphorwolframat; vier- oder sechsseitige, schiefe, dünne Platten. — Pikrat, $C_6H_{13}O_2N\cdot C_6H_3O_7N_3 + H_2O$; gelbe Blätter mit meist abgerundeten Ecken oder mkr. Tafeln oder eisblumenartige

Gebilde; beginnen gegen 65° zu sintern und schm. bei 70—71° (korr.); ll. in W., A. u. h. Essigester. — Die S. geht beim Erhitzen auf 130—160° über in *N-Methyl-α-piperidon*, $C_6H_{11}ON$ (I.); leicht bewegliche, hygroskopische Fl.; Kp.$_9$ 94—95° (korr.); mischt sich mit W., A. und Ä.; wl. in starkem Alkali; gibt mit Phosphorwolframsäure mkr. Krystalle (schiefe Prismen oder Platten), mit Wismutkaliumjodidlsg. ziegelrote Täfelchen. — *Benzal-β-amino-α-piperidon*, $C_{12}H_{14}ON_2$ (II.); aus β-Amino-α-piperidon und Benzaldehyd; fast weiße Krystalle mit einem Stich ins Cremefarbige (aus h. Bzl.); schm. nicht ganz konstant bei 140—142° (korr.) zu einer schwach gelben Fl.; ll. in A., Aceton u. Essigester, wl. in Ä. — *Dibrompiperidon* (?), $C_5H_7ONBr_2$; entsteht als gelbbraunes, in Bicarbonat unl. Harz bei der Bromierung der Benzoyl-δ-aminovaleriansäure; flächenreiche Krystalle (aus Aceton + PAe.); F. 162—164° (korr.); wl. in h. W., ll. in h. A., wl. in Ä. und CS_2.

Aus Glykokoll, Toluolsulfochlorid und $^2/_1$-n. NaOH bei 67—70° entsteht das *p-Toluolsulfoglycin*, $C_9H_{11}O_4NS$; Nädelchen; F. 149—150° (korr.); ll. in A. u. Aceton, wl. in k. W.; geht mit $^3/_1$-n. NaOH u. Methyljodid bei 67° über in *p-Toluolsulfosarkosin*, $C_{10}H_{13}O_4NS$; längliche Platten (aus h. W.); F. 150—152° (korr.); sll. in Aceton, ll. in A., zwl. in h. Bzl., swl. in PAe.; wird durch HCl von D. 1,19 bei 100° in 22 Stdn. gespalten unter *B. von Sarkosin*. — Aus *m-Nitrobenzoyl-δ-amino-α-bromvaleriansäure* u. wss. *Trimethylamin* bildet sich eine *Verb.* $C_{15}H_{21}O_5N_3$, vielleicht von der betainartigen Formel $NO_2C_6H_4CO \cdot NHCH_2CH_2CH_2 \cdot \underline{CH \cdot CO_2} \cdot N(CH_3)_2$, deren Goldsalz, $C_{15}H_{21}O_5N_3 \cdot HAuCl_3$, orangegefärbte Krystalle bildet, welche bei 171—174° (korr.) schmelzen.

Einw. von Trimethylenchlorbromid auf Malonester. Bei einem Überschuß von Malonester bildet sich mittels Na-Äthylat *δ-Chlorpropylmalonester*, $C_{10}H_{17}O_4Cl = ClCH_2 \cdot CH_2CH_2CH(CO_2C_2H_5)_2$; in W. fast unl., darin untersinkendes Öl von wenig charakteristischem Geruch; Kp.$_{17}$ 154—155° (korr.); nimmt leicht Br auf (in Chlf.) und verwandelt sich in den *δ-Chlorpropylbrommalonester*, $C_{10}H_{16}O_4ClBr = ClCH_2 \cdot CH_2CH_2CBr(CO_2C_2H_5)_2$; Öl; Kp.$_{17}$ 175—176° (korr.). — *Bismethylamid der δ-Chlorpropylmalonsäure*, $C_8H_{15}O_2N_2Cl = ClCH_2 \cdot CH_2CH_2CH(CO \cdot NHCH_3)_2$; aus δ-Chlorpropylmalonester und wss. Methylaminlsg.; Blättchen oder Nadeln (aus h. W.); F. 158—162° (korr.) unter Gelbbraunfärbung; zll. in Aceton, Chlf. u. h. Essigester, wl. in Ä., unl. in PAe. — *Bis-(δ-chlorpropyl-)malonester*, $C_{13}H_{22}O_4Cl_2 = (ClCH_2CH_2 \cdot CH_2)_2C(CO_2C_2H_5)_2$; entsteht als Nebenprod. bei der Darst. des Monochlorpropylmalonesters bei Anwendung zweier Moleküle Trimethylenchlorbromid auf 1 Mol. Malonester; vier- bis sechsseitige, schiefe Tafeln oder flächenreiche Formen (aus PAe.); F. 51—52°; Kp.$_{14}$ 195—197° (korr.); fast unl. in W.; geht mit methylalkoh. NH_3 bei 100° nach 6 Stdn. über in *Bis-α-piperidon-β,β-spiran*, $C_9H_{14}O_2N_2$ (III.); mkr., kurze Prismen (aus h. W.); beginnt sich gegen 300° zu färben und schmilzt gegen 330° (korr.) unter Braunfärbung und Gasentw.; wl. in Methylalkohol u. A., swl. in Aceton, Bzl. u.. Ä. (LIEBIGS Ann. **398**. 96—124. 22/5. [24/3.] Chem. Inst. Univ. Berlin.) BLOCH.

Em. Bourquelot und **H. Hérissey**, *Biochemische Synthese eines mit dem Salicin isomeren Glucosids, des β-Salicylglucosids, mit Hilfe von Emulsin.* (Vgl. BOURQUELOT, HÉRISSEY und BRIDEL, C. r. d. l'Acad. des sciences **156**. 330; C. **1913**. I. 1013.) Zur Darst. dieses neuen Glucosids läßt man 3 g Emulsin auf 300 ccm einer Lsg., die pro 100 ccm 2 g Glucose, 25 g Saligenin, 20 ccm W. und Aceton (aus der Disulfitverb.) ad 100 ccm enthält, 19 Tage lang bei 15—20° einwirken. Man filtriert, verdunstet das Filtrat, entzieht dem Rückstand das überschüssige Saligenin durch Ä. und zerstört die überschüssige Glucose durch Bierhefe. Farb- und geruchlose, bitter schmeckende, nicht hygroskopische, bei langsamer Krystallisation bis 1 cm

lange, in W. zl. Nadeln von der Zus. $C_{13}H_{18}O_7 + 4H_2O$, F. schwankt mit der Schnelligkeit des Erhitzens, $[\alpha]_D = -37^0 5$ (0,40 g gel. in 25 ccm W.), reduziert FEHLINGsche Lsg. etwa $^1/_8$ so stark wie Glucose, wird in wss. Lsg. durch $FeCl_3$ malvenfarben violett gefärbt, welche Farbe von Ä. nicht aufgenommen wird. Die Phenolgruppe des Saligenins ist bei der Glucosidsynthese also erhalten geblieben. Durch Emulsin wird das β-Salicylglucosid rasch gespalten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **156**. 1790—92. [9/6.*].) DÜSTERBEHN.

Géza Zemplén, *Beiträge zur partiellen Hydrolyse der Cellulose.* Es wurde untersucht, wie sich die mit Schwefelsäure zuvor partiell hydrolysierte Cellulose unter den Bedingungen der Acetolyse verhält, die aus normalen Cellulosen zur B. von Octacetylcellobiose führt. Zur Unters. gelangten Prodd., die durch völlige Lsg. der Cellulose mit H_2SO_4 und 2—6-stdg. weitere Einw. von Schwefelsäure erhalten wurden. Verwendet wurden als Cellulosematerial *Xylanpräparate* aus Buchenholz u. Robinienholz, *Mannan*, der Samen von Phytelephas macrocarpa, u. *Chitin*. Während Watte und Hydrocellulose bei der Acetolyse (KLEIN, Ztschr. f. angew. Ch. **25**. 1409; C. **1912**. II. 1196) 50—55% Octacetylcellobiose liefern, entstanden nach obigem Verf. nur 15—20%. Das bei Einw. von H_2SO_4 auf Cellulose erhaltene *Amyloid* ist demnach nicht identisch mit der Hydrocellulose, sondern stellt ein Gemisch verschiedener depolymerisierter Prodd. dar. Die bei Einw. von H_2SO_4 gebildeten Prodd. enthalten auch bei längerer Einw. der S. noch nicht gespaltene Cellobiosekomplexe. Daß die Schwefelsäure bei der angewandten Konzentration noch nicht hydrolysierend auf die Cellobiose wirkt, geht auch aus dem Drehungsvermögen der ersten Mutterlaugen nach Ausscheidung der Octacetylcellobiose hervor, das nie hoch genug ist, um auf Anwesenheit von α-Pentacetylglucose schließen zu können. Daß Glucose unter den Bedingungen der Acetolyse (bei Einw. von konz. H_2SO_4 u. Essigsäureanhydrid) in *α-Pentacetylglucose* umgewandelt wird, wurde durch einen besonderen Vers. ermittelt. (Ztschr. f. physiol. Ch. **85**. 180—91. 26/5. Selmeczbánya. Chem. Inst. d. Hochsch. f. Forstwesen.) FÖRSTER.

Otto Diels und **Max Paquin**, *Über neue Verbindungen und Spaltungen der Azodicarbonsäure.* Das *Azodicarbonamid* zerfällt beim Erhitzen mit P_2O_5 in N, W., Cyansäure und Blausäure, analog geben substituierte Azoamide Isocyanate und Isonitrile z. B.:

$$C_2H_5\cdot NH\cdot CO\cdot N:N\cdot CO\cdot NH\cdot C_2H_5 = H_2O + N_2 + C_2H_5\cdot N:C:O + C_2H_5\cdot NC.$$

Läßt man auf die Silbersalze der Azoamide J einwirken, so entstehen gleichfalls Isocyanate neben Stickstoff:

$$R\cdot N(Ag)\cdot CO\cdot N:N\cdot CO\cdot N(Ag)\cdot R + 2J = 2AgJ + N_2 + 2R\cdot N:C:O,$$

ebenso beim Erhitzen der Salze:

$$R\cdot N(Ag)\cdot CO\cdot N:N\cdot CO\cdot N(Ag)R = 2Ag + N_2 + 2R\cdot N:C:O.$$

Während bei der Einw. von konz. H_2SO_4 auf Azodicarbonamid in der Wärme außer SO_2, CO_2, CO und N keine nennenswerten Prodd. entstehen, erhält man bei tiefer Temp. außer den genannten Gasen noch Hydrazinsulfat u. wenig *Stickstoffwasserstoffsäure.* Die Menge des letzteren nimmt — ohne B. auch nur einer Spur von SO_2 — erheblich zu bei der Zers. des Azodicarbonamids mit h., verd. H_2SO_4, wobei ferner CO, CO_2, N, Hydrazin- und Ammoniumsulfat entstehen (vgl. ANGELI, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **19**. II. 29; C. **1910**. II. 861). Der *Azodicarbonsäuredimethylester* bildet beim Erhitzen mit W. unter Entw. von CO_2 Stickstoffwasserstoffsäure. Primäre Amine führen die Azodicarbonsäureester in die ent-

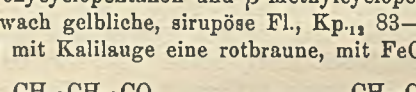
sprechenden Amide, z. B. $C_2H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot N : N \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$, über, auch die sekundären Amine können unter Umständen analog reagieren. Häufiger jedoch addieren sie sich, ebenso wie die tertiären Amine, an das Molekül des Azoesters oder -amids. Die Additionsprodd. zerfallen bei der Einw. h., verd. SS. in die entsprechenden Hydrazoverbb., einen Aldehyd und ein Amin, und zwar spalten die Verbb., bei denen ein methyliertes Amin, wie Dimethylamin, Dimethylanilin, die eine Additionskomponente bildet, Formaldehyd ab. In analoger Weise liefern die entsprechenden äthylierten Amine Acetaldehyd. Das bei der Spaltung entstehende Amin ist um eine Methyl-, bezw. Äthylgruppe ärmer als das zur Rk. verwandte. Dem Additionsprod. aus dem Azoester und Dimethylamin dürfte folgende Formel: $C_2H_5 \cdot O \cdot OC \cdot N(CH_2 \cdot NH \cdot CH_3) \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ zukommen, die auch wohl mutatis mutandis für die anderen Additionsprodd. gelten dürfte. Das Prod. aus Azodicarbonsäureester und Dimethylamin zers. sich beim Erhitzen über dem F. unter B. von Formaldehyd, *Hydrazomethan*, Äthylisocyanat und Hydrazodicarbonsäureester. Die Rk. liefert ein für die Darst. des Hydrazomethans geeignetes Verf. — Eine andere eigentümliche Spaltung erleidet das genannte Additionsprod., wenn man die vorsichtig geschmolzene Verb. sich langsam im Vakuum zers. läßt. Es entsteht hierbei kein Formaldehyd, sondern man erhält A., N, CO und *Dimethylurethan*, $(CH_3)_2N \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$.

Stickstoffwasserstoffsäure. Beim Erwärmen von Azocarbonamid mit verd. H_2SO_4 (10 ccm konz. H_2SO_4 + 8 ccm W.) neben anderen Prodd. Wird als Hg-Azid isoliert und als K-Azid identifiziert. — Beim Erhitzen von Azodicarbonsäurediäthylamid mit P_2O_5 wird eine Fl. erhalten, die im wesentlichen aus *Äthylisocyanat* besteht. — *Azodicarbondiäthylamidsilber*, $C_6H_{10}O_2N_4Ag_2$. Aus dem Diäthylamid in A. mittels ammoniakalischer $AgNO_3$-Lsg. bei 80°. Ziegelrotes Pulver, l. in NH_3 und HNO_3, sonst unl., verpufft bei 144° unter B. von Äthylisocyanat. Gibt mit äth. J-Lsg. AgJ und Äthylisocyanat. — *Äthylphenylsemicarbazid*, $C_9H_{13}ON_3$. Man setzt das eben beschriebene Ag-Salz in Ä. mit äth. J-Lsg. um und versetzt die von J mittels Ag befreite Lsg. mit Phenylhydrazin. Krystalle aus A., F. 153°. — *Hydrazodicarbonsäuredimethylester.* Aus Hydrazinhydrat und Chlorkohlensäuremethylester in alkoh.-äth. Lsg. Nadeln aus A. + Ä., F. 132°. — *Azodicarbonsäuredimethylester.* Man löst den Hydrazoester in konz. HNO_3 (D. 1,4), fügt Chlf. und dann rauchende HNO_3 hinzu. Kp.$_7$ 85°; ist nicht brennbar, verpufft jedoch in porösen Substanzen aufgesaugt wie Schießbaumwolle. Explodiert, im Capillarrohr erhitzt, mit großer Heftigkeit. Ist in W. wl.; zers. sich mit k. W. unter B. von Hydrazoester, CO_2 und wenig Stickstoffwasserstoffsäure. Gibt mit konz. HNO_3 + rauchender HNO_3 oder mit rauchender HNO_3 allein unter starker Kühlung Oxalsäure. — *Verb.* $C_5H_{17}O_4N_3 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot N(CH_2 \cdot NH \cdot CH_3) \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Aus Azodicarbonsäurediäthylester in sd. Ä. mittels 33%ig. alkoh. Dimethylaminlsg. Prismen oder rhombische Platten aus A., F. 95° (Zers.), sll. in Bzl., Chlf., ll. in A., wl. in Methylalkohol; swl. in k. W., Ä., PAe. Zerfällt beim Erwärmen mit W. unter B. von CO_2, N, Dimethylamin und Hydrazoester. Wird durch w., konz. H_2SO_4 zers. Gibt beim Erwärmen mit konz. HNO_3 den Azoester. Liefert beim Erwärmen mit verd. SS. Formaldehyd, Hydrazoester und Methylamin. — *Verb.* $C_{10}H_{21}O_4N_3 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot N[CH(CH_3) \cdot NH \cdot C_2H_5] \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Aus Azodicarbonsäurediäthylester und Diäthylamin wie oben. Nadeln aus Ä., F. 68°, löst sich in k. W. wenig, bei 50° leicht, bei 80—90° jedoch wieder schwer. Gibt mit verd. SS. Acetaldehyd. — *Verb.* $C_{12}H_{17}O_4N_3 = CH_3 \cdot O_2C \cdot N[CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5] \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Aus Azodicarbonsäuredimethylester in absol. Ä. mittels Dimethylanilin. Prismatische Säulen und rhombische Platten aus Ä., F. 95—96°; unl. in k. W., wl. in 50%ig. Essigsäure und sd. Ä.; ll. in A. und Bzl. Gibt mit sehr verd. SS. Formaldehyd, Hydrazoester und Monomethylanilin. — *Verb.* $C_8H_{14}O_2N_5 = C_2H_5 \cdot NH \cdot OC \cdot N(CH_2 \cdot$

$NH \cdot CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$. Aus Azocarbonsäurediäthylamid und Dimethylamin in Ä. im Rohr unter Kühlung. Nadeln aus Ä., zers. sich bei 109—111°; sll. in A., Bzl., Chlf., ll. in W. Beim Erhitzen entsteht eine gelbrote, nach Schierling riechende Schmelze. Spaltet beim Erwärmen mit W. Amin ab und bildet ein Gemenge von Azoamid und Hydrazoamid. Liefert mit verd. H_2SO_4 Formaldehyd. — *Hydrazomethan*, $CH_3 \cdot NH \cdot NH \cdot CH_3$. Beim Erhitzen der Verb. $C_8H_{17}O_4N_3$ über ihren F. neben Dimethylurethan, Äthylisocyanat und Formaldehyd. Wird zweckmäßig in Form seines bei 119° schm. *Oxalats* isoliert. — *Pikrat*. F. 147—150°. — *Dimethylurethan*, $(CH_3)_2N \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Man erhitzt die Verb. $C_8H_{17}O_4N_3$ vorsichtig zum Schmelzen, stellt, sobald die Substanz geschmolzen ist, ein Vakuum von ca. 30 mm Druck her u. steigert dann die Temp. allmählich auf 140°. Das Urethan gibt mit w., konz. H_2SO_4 Dimethylamin und CO_2, u. beim Erhitzen mit konz. HBr auf 60° Äthylbromid. Zur Identifizierung wird das Urethan nach der von FRANCHIMONT und KLOBBIE (Rec. trav. chim. Pays-Bas **7**. 343; C. **89**. I. 190) gegebenen Vorschrift in das *Methylnitramin*, $CH_3 \cdot NH \cdot NO_2$ (Darst. vgl. Original), übergeführt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**. 2000—13. 21/6. [11/6.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.)
SCHMIDT.

E. Salkowski, *Zur Frage der Fällbarkeit der Harnsäure und Purinbasen durch Zinksalze.* Im Anschluß an die Arbeit von KASHIWABARA (Ztschr. f. physiol. Ch. **84**. 223; C. **1913**. I. 2069) verweist Vf. auf die Arbeit von M. SIEGFRIED (Ztschr. f. physiol. Ch. **24**. 398), in der die Fällbarkeit von *Harnsäure durch Zinksalze* festgestellt ist. (Ztschr. f. physiol. Ch. **85**. 346. 7/6.) FÖRSTER.

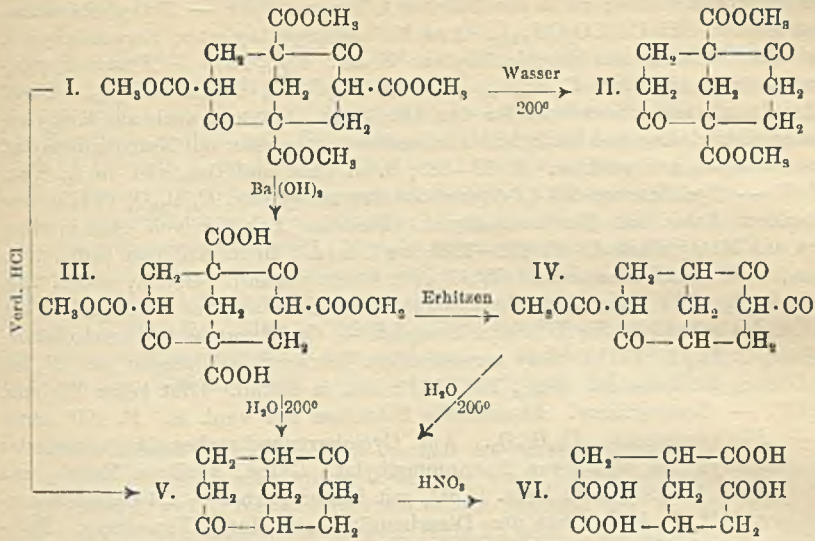
Marcel Godchot und **Félix Taboury**, *Über einige Derivate des β-Methylcyclopentanons.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **156**. 332; C. **1913**. I. 1014.) Durch Einleiten der berechneten Menge Chlor in β-Methylcyclopentanon im diffusen Tageslicht bei einer 25° nicht übersteigenden Temp. erhält man das *β-Methyl-α-chlorcyclopentanon*, C_6H_9OCl (I.), Fl., Kp.$_3$ 80—82°, D.^{22} 1,128, n_D^{22} = 1,4650, Mol.-Refr. 32,45, ber. 32,75. Dieses Chlormethylcyclopentanon liefert bei der Behandlung mit sd. W. ein Gemisch von β-Methyl-α-oxycyclopentanon und β-Methylcyclopentenon. *β-Methyl-α-oxycyclopentanon* (II.), schwach gelbliche, sirupöse Fl., Kp.$_{12}$ 83—85°, ll. in den üblichen Lösungsmitteln, gibt mit Kalilauge eine rotbraune, mit $FeCl_3$ eine



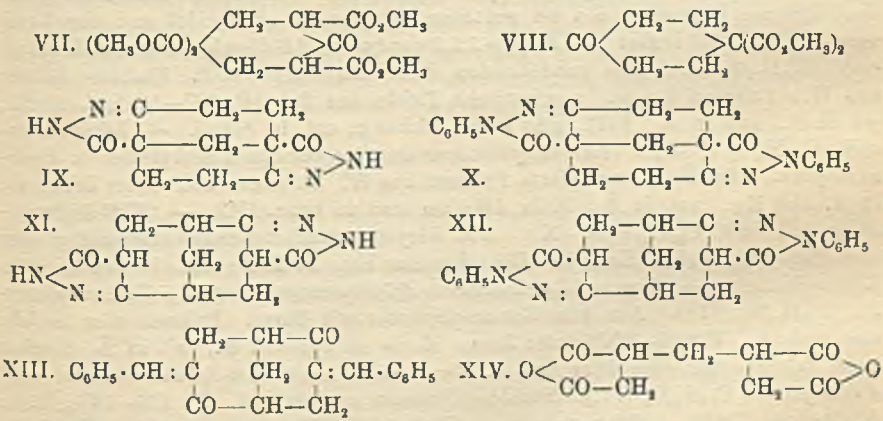
violettrote Färbung, rötet Lackmus, bildet ein sehr unbeständiges Phenylhydrazon, wird durch $KMnO_4$ zu *α-Methylglutarsäure* oxydiert. *β-Methylcyclopentenon*, C_6H_8O (III.), farblose, angenehm riechende Fl., Kp. 157—158°, Kp.$_{12}$ 50°, D.^{20} 0,9712, n_D^{20} = 1,4714, Mol.-Refr. 27,64, ber. 27,408, ll. in W. und den anderen üblichen Lösungsmitteln, liefert bei der Oxydation durch $KMnO_4$ ein Gemisch von Ameisensäure u. Bernsteinsäure. Semicarbazon, farblose Blättchen, F. 230°; Oxim, Tafeln, l. in W., F. 127°. (C. r. d. l'Acad. des sciences **156**. 1779—81. [9/6.*].) DÜSTERB.

Hans Meerwein und **Wilhelm Schürmann**, *Über eine Synthese von Abkömmlingen des Bicyclo-[1,3,3]-nonans*, (Erste Abhandlung.) Es ist den Vff. gelungen, ausgehend von den einfachsten aliphatischen Substanzen Formaldehyd und Malonsäureester durch äußerst einfache, glatt verlaufende Rkk. zu Abkömmlingen des *Bicyclo-1,3,3-nonans* zu gelangen. Beim Erwärmen von *Methylenbismalonsäuremethylester* oder besser von einem Gemisch desselben u. des *Methylenmonomalonsäuremethylesters* mit Natriummethylatlsg. entsteht eine Verb. $C_{17}H_{20}O_{10}$, für die die Vff. die Formel I. beweisen konnten, und von der aus sich verschiedene Umwandlungs-

prodd. erhalten ließen. Die Konstitutionsbeweise lassen sich im Ref. nicht kurz wiedergeben. Sie gipfeln darin, daß das Diketon V. sich aus einer Verb. herstellen läßt, die bereits einen Hexamethylenring enthält und andererseits bei der Oxydation Methylendibernsteinsäure liefert. Der Zusammenhang der einzelnen Verbb. ergibt sich aus folgender Übersicht der Formeln I. bis VI.:



Die Verbb. I., III. und IV. können Tautomerie zeigen, sind aber in festem Zustande als reine Diketoformen aufzufassen. Auch der Mechanismus der hier behandelten Synthese konnte aufgeklärt werden. Die Verb. I. entsteht aus 1 Mol. Methylenbismalonsäureester und 2 Mol. Methylenmonomalonsäureester unter zweimaliger Abspaltung von Kohlensäureester. Sie kann auch direkt aus 3 Mol. Methylenjodid u. 4 Mol. Malonsäureester oder aus Pentanhexacarbonsäureester erhalten werden. Die letztgenannte Verb. entsteht in allen Fällen als Zwischenprod. und liefert durch intramolekulare Acetessigesterkondensation *Cyclohexanon-2,4,4,6-tetracarbonsäureester* u. dieser liefert mit Methylenmonomalonsäureester die Verb. I.



Experimenteller Teil. *Methylenmonomalonsäuremethylester*, $CH_2 : C(CO_2CH_3)_2$.

Ein Gemisch von monomolekularem und dimolekularem Ester entsteht aus Malonsäuremethylester, Formaldehyd und Piperidin bei 0°. Der dimolekulare Ester wird durch Destillation unter gewöhnlichem Druck depolymerisiert. Stechend riechendes Öl. Kp. 200—203°. Polymerisiert sich sehr leicht unter Erwärmung zu einer durchsichtigen elastischen M. — *Bimolekularer Methylenmonomalonsäuremethylester.* Weißes, amorphes Pulver; wl. in den üblichen Lösungsmitteln. — *Methylenbismalonsäuremethylester*, $CH_2[CH(CO_2CH_3)_2]_2$. Aus Malonsäuremethylester, Formaldehyd u. Diäthylamin. Prismen aus Perchloräthylen. F. 48°. Kp.$_{17}$ 190°. — *Pentan-$\alpha_1,\gamma_1,\varepsilon_2$-hexacarbonsäuremethylester*, $C_{17}H_{24}O_{12}$ = $(CH_3OCO)_2C[CH_2 \cdot CH(COOCH_3)_2]_2$. Darst. nach der PERKINschen Vorschrift für den Äthylester. Entsteht auch aus Methylenmalonsäuremethylester und Methylenbismalonsäuremethylester mit Natriummethylat. Farblose Prismen aus verd. A. F. 62—63°; ll. in Chlf. und Bzl., zwl. in Ä. Kp.$_{13}$ 220—240°. — *Cyclohexanon-2,4,4,6-tetracarbonsäuremethylester*, $C_{14}H_{18}O_9$ (VII.). Aus vorstehendem Ester mit Natriummethylat. Farblose Prismen von rhombischem Habitus aus Methylalkohol. F. 121—122°; swl. in Ä., ll. in Bzl. und Chlf., l. in Alkalien, unl. in Alkalicarbonat. Wird sehr leicht verseift. Die k., alkoh. Lsg. gibt mit $FeCl_3$ nicht sofort Rotviolettfärbung. Die Enolform des Esters bildet ein dickes Öl, das schnell in die Ketoform übergeht. — *Cyclohexanon-4,4-dicarbonsäuremethylester*, $C_{10}H_{14}O_6$ (VIII.). Aus vorstehendem Tetracarbonsäureester mit W. bei 200°. Dickes, farbloses Öl. Kp.$_{14}$ 160—161°; unl. in Alkali. Gibt keine Färbung mit $FeCl_3$. — *Semicarbazon.* Rhombische Blättchen aus verd. A. F. 190° unter Zers. — *Dicinnamalverb.*, $C_{28}H_{28}O_5$. Aus Cyclohexanondicarbonsäuremethylester und Zimtaldehyd bei Ggw. von Natriummethylat. Gelbe, verfilzte Nadeln aus Methylalkohol. F. 186°; l. in konz. H_2SO_4 mit blauer Farbe. — *1,4-Cyclohexanoncarbonsäure*, $C_7H_{10}O_3, H_2O$. Aus dem Dicarbonsäureester durch Verseifung. Farblose Nadeln mit 1 Mol. H_2O aus W. Wasserfreie Krystalle aus Bzl.-PAe. F. 67°.

Bicyclo-1,3,3-nonandion-2,6-tetracarbonsäure-1,3,5,7-tetramethylester, $C_{17}H_{20}O_{10}$ (I.). Aus Methylenbismalonsäuremethylester und Methylenmonomalonsäuremethylester und Natriummethylat oder aus Methylenjodid und Natriummalonsäuremethylester mit Natriummethylat oder aus Cyclohexanon-2,4,4,6-tetracarbonsäuremethylester u. Methylenmonomalonsäuremethylester mit Natriummethylat. Benzolhaltige Nadeln aus Bzl. Farblose Prismen aus Methylalkohol. F. 163—164°; ll. in Chlf., zwl. in k. Methylalkohol, swl. in Ä., ll. in Alkali. Gibt mit $FeCl_3$ nicht sofort Rotviolettfärbung. — $C_{17}H_{18}O_{10}Na_2$. Farbloses, hygroskopisches, krystallinisches Pulver. — Cu-Salz. Hellgrüne Krystalle aus Chlf. und PAe. Schm. zu einer dunkelgrünen Schmelze, die bei weiterem Erhitzen Cu abscheidet und eine Verb. vom F. 245—246° liefert. — *Bicyclo-1,3,3-nonandion-2,6-dicarbonsäure-1,5-dimethylester*, $C_{13}H_{16}O_6$ (II.). Aus vorstehendem Ester mit W. bei 180°. Farblose Blätter aus W., Prismen aus A., quadratische Tafeln aus Bzl. F. 187—188°; l. in Eg., wl. in A., unl. in Ä. $FeCl_3$ gibt keine Färbung; unl. in Alkali. — *Dipyrazolonverb.* $C_{11}H_{12}O_2N_4$ (IX.). Aus Bicyclononandiondicarbonsäurdimethylester u. Hydrazinhydrat. Farblose, zugespitzte Prismen aus W. F. gegen 300° unter Zers.; wl. in A. und Eg., unl. in Ä., ll. in Alkalien und in konz. HCl. — *N,N-Diphenyldipyrazolonverb.* $C_{23}H_{20}O_2N_4$ (X.). Aus Bicyclononandiondicarbonsäuremethylester und Phenylhydrazin. Hellgelbe Blättchen aus Eg. F. 270°; unl. in den meisten Lösungsmitteln. — *Bicyclo-1,3,3-nonandion-2,6-tetracarbonsäure-1,3,5,7-dimethylester-3,7*, $C_{15}H_{16}O_{10}$ (III.). Aus dem Tetramethylester mit Baryt. Prismen oder Nadeln aus verd. A. F. 205—207° unter Zers.; ll. in h. Eg. und A., wl. in Ä. Liefert beim Erhitzen für sich über den F. *Bicyclo-1,3,3-nonandion-2,6-dicarbonsäure-3,7-dimethylester*, $C_{13}H_{16}O_6$ (IV.). Farblose Prismen aus verd. A. F. 136—137°; ll. in A., Ä. und Chlf. — *Dipyrazolonverb.* $C_{11}H_{12}O_2N_4$ (XI.). Aus vorstehendem Ester u. Hydrazinhydrat. Krystallinisches Pulver; unl. in allen gebräuchlichen Lösungs-

mitteln. Zers. sich über 300°; ll. in verd. Alkalien. — *N,N-Diphenyldipyrazolonverb.* $C_{23}H_{20}O_2N_4$ (XII.). Analog mit Phenylhydrazin. Farblose, mkr. Krystalle; unl. in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Zers. sich über 300°; ll. in Alkalien. — *Bicyclo-1,3,3-nonandion-2,6*, $C_9H_{12}O_2$ (V.). Aus Bicyclononandiontetracarbonsäuretetramethylester mit Salzsäure oder besser aus dem entsprechenden Dimethylester mit W. bei 200°. Farblose, zugespitzte Prismen von rhombischem Habitus aus Bzl. F. 141°, Kp.$_{20}$ 180°, ll. in h. W., A., Bzl., wl. in Ä. — *Diphenylhydrazon*, $C_{21}H_{24}N_4$. Weißes Krystallpulver, unl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — *Dioxim*, $C_9H_{14}O_2N_2$. Oktaeder aus W. F. 205—206° unter Zers.; l. in A. und h. W., unl. in Bzl. und Ä. — *3,7-Dibenzalbicyclo-1,3,3-nonandion-2,6*, $C_{23}H_{20}O_2$ (XIII.). Aus Bicyclononandion und Benzaldehyd bei Ggw. von NaOH. Nadeln aus A., F. 201°. Hellgelb l. in konz. H_2SO_4. — *3,7-Dicinnamalbicyclo-1,3,3-nonandion-2,6*, $C_{27}H_{24}O_2$ (analog XIII.). Analog mit Zimtaldehyd. Hellgelbes Krystallpulver, unl. in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln. F. 246°. Orangerot l. in konz. H_2SO_4. — *Pentan-α,β,δ,ε-tetracarbonsäure* (*Methylendibernsteinsäure*), $C_9H_{12}O_8$ (VI.). Aus Bicyclononandion durch Oxydation mit Salpetersäure. Krystalle aus W. F. 214 bis 215° unter Wasserabspaltung. — *Tetramethylester*, $C_{13}H_{20}O_8$. Farblose Tafeln aus verd. A., F. 60°, Kp.$_{20}$ 210°. — *Methylendibernsteinsäuredianhydrid*, $C_9H_8O_6$ (XIV.). Aus Methylendibernsteinsäure u. Acetylchlorid. Farblose Nadeln aus Eg., F. 161°. (Liebigs Ann. **398**. 196—242. 19/6. [7/4.] Bonn. Chem. Inst. d. Univ.) Posner.

Hans Meerwein, *Eine neue Methode zur Ketonspaltung von β-Ketonsäureestern.* Die in der vorstehenden Arbeit in zwei Fällen benutzte Methode zur Ketonspaltung von β-Ketonsäureestern durch Erhitzen mit W. auf 200° scheint einer ziemlich allgemeinen Anwendung fähig zu sein. Daß es sich bei dieser Rk. nicht um eine einfache Verseifung u. darauf folgende CO_2-Abspaltung handelt, geht daraus hervor, daß nur die enolisierungsfähigen β-Ketonsäureester, also diejenigen vom Typus des Acetessigesters und der Monoalkylacetessigester, nicht aber diejenigen vom Typus der Dialkylacetessigester unter den angegebenen Bedingungen der Ketonspaltung unterliegen. Sind in demselben Molekül enolisierungsfähige β-Ketonsäureestergruppierungen neben nicht enolisierungsfähigen oder anderen Estergruppen vorhanden, so werden beim Erhitzen mit Wasser ausschließlich die ersteren abgespalten, wie die in der vorhergehenden Arbeit beschriebenen Fälle zeigen. Am leichtesten werden die cyclischen β-Ketonsäureester gespalten. Dann folgen die nicht alkylierten, acyclischen β-Ketonsäureester. Die Monoalkylacetessigester werden erst bei 250°, dann aber auch fast quantitativ gespalten. Bei den acyclischen Estern unterliegt ein geringfügiger Teil der Ester der Säurespaltung. Für den Verlauf der Rk. hält es Vf. für wahrscheinlich, daß sich die betreffenden β-Ketonsäureester zum Teil nach der Carboxalkylgruppe hin enolisieren:

$$R\cdot CO\cdot CH_2\cdot C\begin{smallmatrix}\diagup O\\ \diagdown OR\end{smallmatrix} \longrightarrow R\cdot CO\cdot CH : C\begin{smallmatrix}\diagup OH\\ \diagdown OR\end{smallmatrix}$$

und dann ähnlich wie die Alkylidenketone an der Stelle der Doppelbindung hydrolytisch gespalten werden.

Experimentelles. *Phenyl-1-cyclohexanon-3-carbon-4-essigsäure-5-dimethylester* (I.) liefert mit W. bei 200° *Phenyl-1-cyclohexanon-3-essigsäure-5-methylester* (II.).

$$\text{I.}\quad \begin{array}{l} CH_2-CO-CH\cdot CO_2CH_3 \\ C_6H_5\cdot CH-CH_2-CH\cdot CH_2\cdot CO_2CH_3 \end{array} \qquad \text{II.}\quad \begin{array}{l} CH_2-CO-CH_2 \\ C_6H_5\cdot CH-CH_2-CH\cdot CH_2\cdot CO_2CH_3 \end{array}$$

In gleicher Weise wurden erhalten: *Cyclopentanon* aus *Cyclopentanon-2-carbonsäureester*, *p-Diketohexamethylen* aus *Succinylobernsteinsäuredialkylester*, *Acetophenon* aus

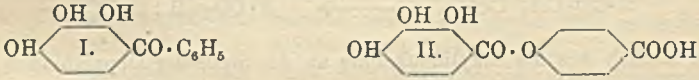
Benzoylessigsäuremethylester, *Aceton* aus *Acetessigester*, *Benzylaceton* aus *Benzylacetessigester*, *Methyläthylketon* aus *Methylacetessigester* u. *Methylpropylketon* aus *Äthylacetessigester*. (LIEBIGS Ann. **398**. 242—50. 19/6. [7/4.] Bonn. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

N. Linnitschenko, *Zur Frage über die elektrische Dispersion in Benzol, Toluol und Petroleum.* (Vgl. A. R. COLLEY, Physikal. Ztschr. **11**. 324; C. **1910**. I. 1828.) Es gibt in dem Intervalle der Halbwellenlängen von 330—350 mm in Bzl., Toluol und Petroleum keine Dispersionsstreifen; wahrscheinlich sind auch die Streifen in den übrigen Intervallen durch Fehler der Methode vorgetäuscht. Vf. bestreitet auch die Existenz des Methylstreifens von COLLEY. (Physikal. Ztschr. **14**. 543—55. 15/6. [3/5.] Warschau. Physikal. Inst. des Polytechnikums Kaiser NICOLAUS II.) BYK.

E. Wedekind, *Zur Kinetik der Ammoniumsalze. Duplik an Herrn von Halban.* Polemik u. Feststellung, daß die Korrektur VON HALBANS (vgl. (Ztschr. f. physik. Ch. **82**. 510; C. **1913**. I. 1587) an der Geschwindigkeitskonstanten des Dimethylbenzylphenylammoniumjodids unberechtigt war. (Ztschr. f. physik. Ch. **83**. 370—72. 27/5. [15/3.] Straßburg. Anorgan. Abt. des Chem. Inst.) LEIMBACH.

H. von Halban, *Schlußwort an Herrn Wedekind.* Anerkennung der Priorität der DAUGEschen Verss. (Ztschr. f. physik. Ch. **83**. 373. 27/5. [April.] Würzburg.) LEIMBACH.

Emil Fischer und **Max Rapaport**, *Über die Carbomethoxyderivate der Phenolcarbonsäuren und ihre Verwendung für Synthesen. IX.* Die *Pyrogallolcarbonsäure* gibt mit der berechneten Menge Chlorkohlensäuremethylester und Alkali ein Prod., das noch starke permanganatähnliche Färbung mit $FeCl_3$ zeigt, während mit überschüssigem Chlorid in guter Ausbeute die *Tricarbomethoxypyrogallolcarbonsäure* entsteht. Das Chlorid, das mit PCl_5 erhalten wurde, wurde zu folgenden Synthesen benutzt: 1. Mit Benzol und Aluminiumchlorid lieferte es ein Produkt, das bei der Verseifung *2,3,4-Trioxybenzophenon* (I.) gibt; dieses ist identisch mit dem als Farbstoff bekannten *Alizaringelb A.* 2. Durch Einw. des Chlorids auf p-Oxybenzoesäure in alkal. Lsg. und nachträgliche Abspaltung der Carbomethoxygruppen wurde ein mit der Galloyl-p-oxybenzoesäure (FISCHER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2888; C. **1908**. II. 1428) isomeres Didepsid (II.) erhalten, das *Pyrogallolcarboyl-p-oxybenzoesäure* genannt wurde (das Wort *Carboyl*, das von Carbonsäure abgeleitet ist, wie Benzoyl von Benzoesäure, wird vom Vf. für die den Carbonsäuren entsprechenden Acyle vorgeschlagen). 3. Traubenzucker nimmt beim Schütteln mit Chinolin u. dem Chlorid in Chloroformlsg. fünf Tricarbomethoxypyrogallolcarboylgruppen auf, und durch vorsichtige Verseifung dieses Prod. entsteht ein Gerbstoff der Tanninklasse, der als strukturisomer mit der Pentagalloylglucose angesehen wird.



Experimenteller Teil. *Tricarbomethoxypyrogallolcarbonsäure*, $(CH_3 \cdot CO_2 \cdot O)_3 \cdot C_6H_2 \cdot COOH$, erhalten durch portionenweises Zugeben eines großen Überschusses von 2-n. NaOH und Chlorkohlensäuremethylester zu Pyrogallolcarbonsäure in einer Ausbeute von 87% d. Th.; farblose, meist warzenförmig vereinigte Kryställchen; schm. bei raschem Erhitzen nicht ganz konstant bei 122—124° (korr.) unter Aufschäumen zu einer farblosen Fl.; der Rückstand läßt sich fast unzers. destillieren; Die S. ist ll. in sd. W. nach vorherigem Schmelzen; ll. in $KHCO_3$; sll. in Aceton, ll. in A. u. w. Chlf.; l. in Ä.; gibt in alkoh. Lsg. mit $FeCl_3$ zunächst nur schwache

rötliche Färbung, nach längerem Stehen starke Rotviolettfärbung, wahrscheinlich durch langsame Abspaltung von Carbomethoxygruppen, vorzugsweise der orthoständigen Gruppe hervorgerufen. — *Chlorid der Tricarbomethoxypyrogallolcarbonsäure*, $(CH_3 \cdot CO \cdot O)_3 \cdot C_6H_2 \cdot COCl$, erhalten durch Schütteln von PCl_5 mit Tricarbomethoxypyrogallolcarbonsäure in Chlf., farblose lanzettförmige Nadeln; beginnt bei 63° zu sintern und schm. bei 67—68° (korr.); ll. in Aceton, Ä., Chlf. und Bzl., wl. in PAe.; setzt sich in methylalkoh. Lsg., zumal in der Wärme, rasch um in HCl und *Tricarbomethoxypyrogallolcarbonsäuremethylester*, $(CH_3 \cdot CO_2 \cdot O)_3 \cdot C_6H_2 \cdot COOCH_3$, der leichter durch Carbomethoxylierung des Pyrogallolcarbonsäuremethylesters (ausgeführt von O. Pfeffer) erhalten wird; mkr., ziemlich dicke Krystalle vom F. 82 bis 84°; ll. in k. Chlf., Essigester und h. A.; schwerer l. in k. A.; wl. in k. Ä.; swl. in PAe.; l. in sd. W. nach vorherigem Schmelzen. — *Tricarbomethoxypyrogallolcarbonsäureäthylester*, analog erhalten, kleine schiefe Tafeln aus A. mit W.; F. 91—94°; gleicht in der Löslichkeit der Methylverb. — *2,3,4-Trioxybenzophenon*, erhalten durch Schütteln der benzolischen Lsg. von *Tricarbomethoxypyrogallolcarboylchlorid* mit Aluminiumchlorid, Ausäthern, zur Trockne Dampfen und Zugabe von 2-n. NaOH zur Acetonlsg. des Rückstandes; enthält lufttrocken 1 Mol. H_2O; schm. bei 138—139° zu einer gelben Fl.; stimmt nach Farbe, Löslichkeit, Krystallform mit Alizaringelb A überein; gibt mit Essigsäureanhydrid das *Acetylderivat*, schief abgeschnittene Prismen vom F. 117—118° (korr.), dessen Eigenschaften mit dem von Gräbe und Eichengrün (Liebigs Ann. **269**. 297; C. **92**. II. 72) dargestellten übereinstimmen.

Tricarbomethoxypyrogallolcarboyl-p-oxybenzoesäure, $(CH_3 \cdot CO_2 \cdot O)_3 \cdot C_6H_2 \cdot COO \cdot C_6H_4 \cdot COOH$, erhalten aus Tricarbomethoxypyrogallolcarboylchlorid u. p-Oxybenzoesäure in n. NaOH u. Aceton; Ausbeute 53% d. Th.; mkr. Blättchen aus sd. Aceton durch h. W.; schm. gegen 198—199° (korr.) unter Aufschäumen; zll. in Aceton, l. in Essigester u. A., wl. in Ä.; ll. in sehr verd., k. Ammoniak; die äth. Lsg. bleibt auf Zusatz von $KHCO_3$ u. W. klar. — *Pyrogallolcarboyl-p-oxybenzoesäure*, erhalten durch 2-stdg. Aufbewahren einer Lsg. der Tricarbomethoxypyrogallolcarboyl-p-oxybenzoesäure in 7 Mol. n. Ammoniak; kleine, zu Büscheln oder Kugeln verwachsene, glänzende Krystalle; enthält lufttrocken W. in wechselnder Menge; schm. nicht konstant gegen 235—238° unter Aufschäumen und Dunkelfärbung; swl. in sd. W., wl. in den meisten organ. Solvenzien; etwas l. in w. Aceton und Eg.; gibt in alkoh. Lsg. mit wenig $FeCl_3$ blaue, schwach ins Violette spielende Farbe; die alkal. Lsg. wird bei Luftzutritt rasch braun.

Penta-[tricarbomethoxypyrogallolcarboyl-]glucose, $C_6H_7O_6 \cdot [(CH_3OOCO)_3 \cdot C_6H_2CO]_5$, erhalten durch Schütteln der α-Glucose mit Chinolin und Tricarbomethoxypyrogallolcarboylchlorid in Chlf.-Lsg. in einer Ausbeute von 72,6% d. Th.; farbloses und amorphes Präparat, $[\alpha]_D^{18} = +26,68°$ (0,0954 g zu 2,8192 g gel. in Acetylentetrachlorid); ohne bestimmten F.; sintert gegen 100° und schm. gegen 130° unter schwacher Gasentw. zu einem zähen Sirup; fast unl. in W. und PAe., swl. in Ä., wl. in Methyl- und Äthylalkohol, worin es in der Wärme schmilzt; ll. in Aceton, Essigester, Chlf. und w. Bzl.; die Acetonlsg. gibt mit $FeCl_3$ keine Färbung. — *Pentapyrogallolcarboylglucose*, $C_6H_7O_6 \cdot [(HO)_3C_6H_2CO]_5$, erhalten durch Verseifung der Carbomethoxyverb. mit überschüssiger 2-n. NaOH in einer Ausbeute von 62% d. Th.; farbloses, amorphes Pulver, das beim Reiben stark elektrisch wird; $[\alpha]_D^{18} = +69,01°$ (0,0378 g gel. zu 1,5009 g in absol. A.); sintert gegen 160° u. schm. gegen 200° unter Gasentw. und geringer Braunfärbung; unterscheidet sich im Verhalten gegen W. von der Pentagalloylglucose und dem Tannin, denen es sonst in den Löslichkeitsverhältnissen gleicht; es ist etwas l. in h. W. nach vorherigem Schmelzen; die h. wss. Lsg. trübt sich beim Erkalten milchig und scheidet nach einiger Zeit Flocken ab; sie gibt mit $FeCl_3$ einen dunklen Nd., mit Leimlsg. sofort eine milchige

Trübung, die auch beim Kochen nicht verschwindet, und mit freiem Brucin und und essigsaurem Chinin amorphe Ndd. Der Gerbstoff löst sich leicht in überschüssigem Alkali mit gelber Farbe, die beim Schütteln mit Luft rasch dunkel wird; er ist wl. in Ä.; sll. in k. A. u. Aceton; die alkoh. Lsg. gibt mit $FeCl_3$ intensiv dunkelblaue, ins Violette spielende Färbung. Die 20%ig, alkoh. Lsg. gesteht mit dem gleichen Volumen alkoh. Arsensäurelsg. sofort zu einer Gallerte. (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin **1913**. 493—506. [5/6.*] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.)

FÖRSTER.

Carl Bülow und **Peter Neber**, *Über die Einwirkung von Hydrazin auf [α-Chlor- und α-Amino-α-(2,4-dichlorphenylhydrazon)]-glyoxylsäureester und über die Aufspaltung des [Anilinazo]-acetessigsäureamids mittels Chlor. Bildung des [α-Chlor-α-(2,4-dichlorphenylhydrazon)]-glyoxylsäureamids und seiner basischen Derivate.* Läßt man auf den von den Vff. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**. 3732; C. **1913**. I. 399) beschriebenen [α-Chlor-α-(2,4-dichlorphenylhydrazon)]-glyoxylsäureester in 50° warmer alkoh. Lsg. 60%ig. Hydrazinhydratlsg. einwirken, so erhält man das *[α-Hydrazido-α-(2,4-dichlorphenylhydrazon)]-glyoxylsäurehydrazid*, $[C_6H_3Cl_2 \cdot NH \cdot N] : C(NH \cdot NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. Strohgelbe Blättchen; fast farblose Blättchen aus Pyridin + W.; bräunt sich bei 155°; schm. bei 160° (Zers.); zwl. in A., leichter l. in Aceton, ll. in k. Pyridin; l. in konz. H_2SO_4 mit orangeroter Farbe, die beim Erwärmen in ein schwaches Schmutziggelb übergeht. Zers. sich an der Luft und dem Licht. Wird aus der farblosen salzsauren Lsg. durch $NaHCO_3$, nicht durch Na-Acetat gefällt. Die salzsaure Lsg. gibt mit $NaNO_2$ einen sehr zersetzlichen Körper, der keine basischen Eigenschaften mehr zeigt. — *(Dibenzal)-{[α-hydrazidrazon-α-(2,4-dichlorphenylhydrazon)]-glyoxylsäurehydrazon}*, $[C_6H_3Cl_2 \cdot NH \cdot N] : C(NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5) \cdot CO\{NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5\}$. Aus der Base und Benzaldehyd in sd. alkoh. Lsg. Gelbe Nadeln aus A., F. 218° (Zers.); wl. in A. und Bzl., zl. in sd. Eg., ll. in h. Pyridin; l. in konz. H_2SO_4 mit schmutzigrotbrauner Farbe.

[α-Amino-α-(2,4-dichlorphenylhydrazon)]-glyoxylsäurehydrazid, $[C_6H_3Cl_2 \cdot NH \cdot N] : C(NH_2) \cdot CO\{NH \cdot NH_2\}$. Aus [α-Amino-α-2,4-dichlorphenylhydrazon]-glyoxylsäureester und 60%ig. Hydrazinhydrat in sd. alkoh. Lsg. Hellbraune Nadeln aus A. oder aus Pyridin + W.; F. 230° (Zers.); swl. in Chlf., Bzl., wl. in A., sll. in Pyridin; die schwach gelbliche Lsg. in konz. H_2SO_4 wird auf Eiszusatz farblos. Wird aus stark verd. mineralsauren Lsgg. durch $NaHCO_3$ unverändert gefällt. Reduziert $AgNO_3$ beim Kochen. — *[α-Amino-α-(2,4-dichlorphenylhydrazon)]-glyoxylsäure-[benzaldehydrazon]*, $[C_6H_3Cl_2 \cdot NH \cdot N] : C \cdot (NH_2) \cdot CO\{NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5\}$. Aus dem Hydrazid und Benzaldehyd in sd. A. Gelbe Nadeln aus A., ll. in Pyridin; l. in konz. H_2SO_4 mit schwach gelblicher Farbe. — *[α-Amino-α-(2,4-dichlorphenylhydrazon)]-glyoxylsäureacetylhydrazid*, $[C_6H_3Cl_2 \cdot NH \cdot N] : C \cdot (NH_2) \cdot CO\{NH \cdot NH \cdot (CO \cdot CH_3)\}$. Aus dem Hydrazid und Essigsäureanhydrid bei Zimmertemp. Krystalle aus A., F. 233°; swl. in Bzl., wl. in Chlf., ll. in Pyridin; die Lsg. in konz. H_2SO_4 ist fast farblos. Reduziert $AgNO_3$ nur langsam in der Siedehitze. Reagiert nicht mit Benzaldehyd. — *[α-Acetamino-α-(2,4-dichlorphenylhydrazon)]-glyoxylsäureester*, $[C_6H_3Cl_2 \cdot NH \cdot N] : C \cdot (NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Aus dem α-Amino-α-2,4-dichlorphenylhydrazonglyoxylsäureester u. Acetanhydrid. Nadeln, die sich am Licht leicht gelb färben; F. 153°; zl. in sd. Ä., l. in Bzl., A., Eg., sll. in Pyridin; l. in konz. H_2SO_4 mit schwach gelblicher Farbe; die mit Eis verd., farblose Lsg. in H_2SO_4 trübt sich nicht. *Verb.* $C_{10}H_9ON_5Cl$ (Formel I. oder II.). Aus der eben beschriebenen Acetylverb. und

I. $C_6H_3Cl_2 \cdot NH \cdot N : C \cdot N : C \cdot CH_3$ (CO—N·NH₂) II. $C_6H_3Cl_2 \cdot N \cdot N : C \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$ ($CH_3 \cdot C$═N)

60%ig. Hydrazinhydrat in sd. alkoh. Lsg. Nadeln aus A., F. 205°; wl. in Ä., ll. in k. Chlf., sll. in Pyridin; die farblose Lsg. in konz. H_2SO_4 bleibt beim Verdünnen

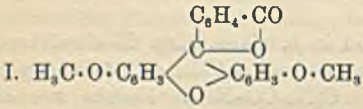
klar. Gibt mit Benzaldehyd ein um 30° niedriger schm., krystallinisches Kondensationprod.; diese Rk. steht am besten mit Formel II. in Einklang. Für Formel I. spricht die Tatsache, daß sich die saure Lsg. der Verb. durch $NaNO_2$ nicht trübt, was auf das Fehlen der Hydrazingruppe hindeutet. — [*α-Amino-α-p-chlorphenylhydrazon*]-*glyoxylsäureester*, $[C_6H_4Cl \cdot NH \cdot N] : C \cdot (NH_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Aus dem von den Vffn. früher beschriebenen [α-Chlor-α-(p-chlorphenylhydrazon)]-glyoxylsäureester mittels alkoh. NH_3. Nadeln aus 50%ig. A., F. 158°; sll. in Pyridin, ll. in A. und Chlf., weniger l. in Bzl. Läßt sich unzers. destillieren. Löst sich in konz. H_2SO_4 farblos, desgleichen in verd. HCl und wenig Eg. Wird aus den sauren Lsgg. durch $NaHCO_3$, aber nicht durch W. gefällt. Die salzsaure Lsg. reduziert $AuCl_3$ in der Siedehitze und AgCl in ammoniakal. Lsg.

Den [*α-Chlor-α-(2,4-dichlorphenylhydrazon)*]-*glyoxylsäureester* stellt man zweckmäßig durch Einleiten von Cl in eine auf 0° gehaltene Lsg. von 20 g Anilinazoacetessigester in 100 ccm Aceton dar. Man filtriert die auskrystallisierende Trichlorverb. ab und unterwirft die Acetonmutterlauge noch zweimal den gleichen Operationen. Das Rohprod. löst man in wenig h. A. und leitet in die Lsg. nochmals — bis zum Erkalten — Cl ein. Die Acetonmutterlauge, die reichliche Mengen Acetonyl- und Acetylchlorid enthält, eignet sich besonders zur Darst. weiterer Mengen des Trichlorkörpers.

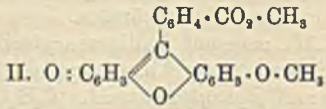
Läßt man auf Anilinazoacetessigsäureamid in h. alkoh. Lsg. Cl einwirken, so erhält man unter Abspaltung der Acetylgruppe das [*α-Chlor-α-(2,4-dichlorphenylhydrazon)*]-*glyoxylsäureamid*, $[C_6H_3Cl_2 \cdot NH \cdot N] : C(Cl) \cdot CO \cdot NH_2$. Nadeln aus absol. A., F. 232°; zwl. in h. absol. A., wl. in Ä. und Bzl.; scheidet sich aus der Lsg. in Chlf. auf Zusatz von Lg. gallertig ab; löst sich in konz. H_2SO_4 mit grüngelber Farbe; zeigt nicht die BÜLOWsche Rk. Gibt beim Kochen mit alkoh. Piperidin in der Kälte eine bei 220—221° schm. Verb. — [*α-Amino-α-(2,4-dichlorphenylhydrazon)*]-*glyoxylsäureamid*. (Vgl. BÜLOW, NEBER, l. c.) Aus der eben beschriebenen Verb. mittels alkoh. NH_3. Gelbe Nadeln aus A., F. 176°; reduziert $AuCl_3$ in der Wärme und ammoniakal. Ag-Lsg. in der Kälte. — *$PtCl_4$-Salz*. Oktaeder. — [*α-Hydrazino-2,4-dichlorphenylhydrazon)*]-*glyoxylsäureamid*, $[C_6H_3Cl_2 \cdot NH \cdot N] : C(NH \cdot NH_2) \cdot CO \cdot NH_2$. Aus dem obigen Trichloramid und Hydrazinhydrat in A. Nadeln, F. 157°; zwl. in Chlf., l. in Bzl., sll. in Essigester und Pyridin; l. in konz. H_2SO_4 mit orangeroter Farbe; zers. sich beim Kochen mit A., Essigester oder Eg., reduziert ammoniakal. Ag-Lsg. — [*α-Benzalhydrazido-α-(2,4-dichlorphenylhydrazon)*]-*glyoxylsäureamid*, $[C_6H_3Cl \cdot NH \cdot N] : C(NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$. Aus der eben beschriebenen Verb. und Benzaldehyd in sd. A. Gelbe Nadeln, F. 205°; l. in h. A., sd. Bzl. und h., schwach verwässertem Pyridin; l. in konz. H_2SO_4 mit bräunlichgelber Farbe; unl. in verd. HCl und in k. KOH. — Beim Kochen einer absol. alkoh. Lsg. von [α-Amino-α-(2,4-dichlorphenylhydrazon)]-glyoxylsäureamid mit einem großen Überschuß von Hydrazinhydrat entsteht das oben beschriebene [*α-Amino-α-(2,4-dichlorphenylhydrazon)*]-*glyoxylsäurehydrazid*. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**. 2032—45. 21/6. [20/5.] Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.) SCHMIDT.

O. Fischer und **E. Hepp**, *Zur Kenntnis der Fluoresceinmethyläther*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **26**. 2236; **27**. 2790; **28**. 397; C. **93**. II. 811; **94**. II. 983; **95**. I. 777.) KEHRMANN u. DENGLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 870; C. **1909**. I. 1332) haben zwei Dimethyläther des Fluoresceins beschrieben, und zwar einen farbigen vom F. 176° und einen farblosen vom F. 197°. Letztere Verb. ist bereits früher von den Vff. beschrieben worden. Was den gefärbten Körper (F. 176°) anlangt, so konnten die Vff. bei der Wiederholung des KEHRMANN-DENGLERschen Vers. ein solches ziegelrotes Prod nicht erhalten, vielmehr ging die gewonnene rote Substanz beim Umkrystallisieren aus Essigester in den bekannten orangeroten

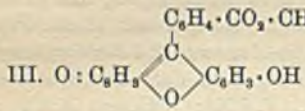
Dimethyläther vom F. 208° über. Die Mißerfolge die H. v. LIEBIG (Journ. f. prakt. Ch. [2] **85**. 111; **86**. 472; C. **1912**. I. 1313; II. 2095) bei der Darst. des Dimethyläthers vom F. 208° mittels CH_3J und Alkali nach dem Verf. der Vff. gehabt hat, sind durch die Verwendung eines ungenügend gereinigten Fluoresceins zu erklären. Ein über die Diacetylverb. (F. 200°) gereinigtes Fluorescein gibt mit CH_3J und Alkali, auch ohne Zusatz von Ag_2O (vgl. H. v. LIEBIG) die Dimethyläther in befriedigender Ausbeute. Bei der Verseifung des Dimethyläthers vom F. 208° mittels wss. KOH entsteht, wie früher gezeigt worden ist, ein Monomethyläther vom F. 262°. Dieser Äther, der sich auch durch Verseifung mittels methylalkoh. KOH darstellen läßt, ist jetzt vollkommen farblos gewonnen worden und stellt demnach den *Methyllactonäther des Fluoresceins* vor. H. v. LIEBIG erhielt bei der Verseifung des bei 262° schm. Dimethyläthers mittels alkoh. KOH eine farblose, bei 256—257° schm. Verb., die er als den Methyllactonäther des Fluoresceins ansprach, die aber nach den mitgeteilten Analysen kein reiner Monomethyläther gewesen sein kann. Nach H. v. LIEBIG besitzt das Fluorescein, besonders in alkal. Lsgg., die Neigung, polymere Verbb. zu bilden. Um dies zu vermeiden, wurde die Methylierung des Fluoresceins in k. äth. Lsg. mit Diazomethan durchgeführt und gab dieselben Dimethyläther wie die mittels CH_3J in alkal. Lsg.



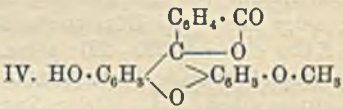
F. 197—198°.



F. 208°.



F. 282°.

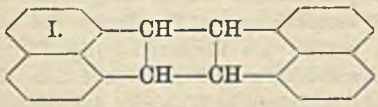


F. 265—266°.

Reines Fluorescein wird erhalten, wenn man technisches Fluorescein mit Acetanhydrid kocht, die auskrystallisierte rohe Diacetylverb. aus Eg. umkrystallisiert, bezw. die Eg.-Lsg. in A. gießt, die so erhaltene reine Diacetylverb. mit alkoh. KOH kocht und die Lsg. mit Essigsäure und W. versetzt. Das so gewonnene gelbe Fluorescein ist monomolekular. — Der *Fluoresceinmonomethylester* (III.) wird entweder nach dem Verf. von FEUERSTEIN und WALLACH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**. 2641; C. **1901**. II. 935) aus Fluorescein, Methylalkohol und konz. H_2SO_4 oder besser nach H. v. LIEBIG aus Fluorescein, Methylalkohol und rauchender HCl dargestellt. Dunkelrote Tafeln oder flache Prismen aus Methylalkohol + Bzl., F. 281—282°. Die Schmelzpunktsangabe von FEUERSTEIN u. WALLACH: F. 252°, dürfte auf einem Schreibfehler beruhen. — Die beiden *Dimethyläther des Fluoresceins* (I. u. II.) entstehen 1. aus dem Fluoresceinmonomethylester (F. 282°) beim Kochen mit Methylalkohol, KOH u. CH_3J, 2. aus dem Fluoresceinmonomethylester (F. 282°) und Dimethylsulfat in sd. Nitrobenzol, 3. aus Fluorescein in methylalkoh. KOH mittels CH_3J und 4. aus Fluorescein u. Diazomethan in k. Ä. Beim Umkrystallisieren des Gemisches aus Essigester + etwas Methylalkohol scheidet sich der *chinoide Dimethyläther* (II.) in orangeroten Prismen vom F. 208° aus. Aus den Essigestermutterlaugen gewinnt man durch Einengen und eventuelle Anwendung des von KEHRMANN und DENGLER benutzten Trennungsverf. den *Dimethyllactonäther* (I.) in farblosen, bei 197—198° schm. Tafeln. — Bei der Verseifung des gefärbten Dimethyläthers mittels methylalkoh. KOH entsteht der *Methylfluoresceinlactonäther* (IV.). Farblose Nadeln aus Aceton + Bzl. + PAe., F. 265—266°. Gibt

bei der Methylierung mittels Dimethylsulfat in sd. Nitrobenzol als Hauptprod. den farblosen Fluoresceindimethyläther neben geringen Mengen des gefärbten Dimethyläthers. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**. 1951—59. 21/6. [29/5.] Erlangen und Höchst a. M.) SCHMIDT.

K. Dziewoński und **C. Paschalski**, *Über die photochemische Umwandlung des Acenaphthylens. II.* (I.: Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**. 2491; C. **1912**. II. 1456.) Das gelbe Acenaphthylen liefert bei der Belichtung zwei farblose KW-stoffe, deren einer als Diacenaphthylen (Dinaphthylencyclobutan) beschrieben wurde. Über den anderen wird in vorliegender Arbeit berichtet. Beide KW-stoffe entstehen gleichzeitig; ihr Mengenverhältnis ist von der Lichtintensität, sowie vom Lösungsmittel abhängig. Die Trennung läßt sich auf Grund der verschiedenen Löslichkeit (besonders in Bzl.) bewerkstelligen. Es zeigte sich, daß die beiden Körper gleiche Zus. und gleiches Mol.-Gew. besitzen, so daß sie als isomere Diacenaphthylene, $C_{24}H_{16}$, zu betrachten sind. Wahrscheinlich liegt sterische Isomerie vor, denn bei der Oxydation liefern beide Verbb. quantitativ Naphthalsäure; die Struktur wird durch Formel (I.) ausgedrückt. Hier sind 2 Strukturmöglichkeiten denkbar, die man sich durch die verschiedene, gegenseitig symm. oder asymm. Lagerung der Wasserstoffatome, bezw. Naphthylenkerne beiderseits der durch die Atomzentren der 4 Cyclobutanringglieder gelegten Ebene entstanden vorstellen kann (*cis-trans*-Isomerie). Einer solchen Auffassung entspricht das Verhalten der KW-stoffe; durch Oxydation werden sie in gleicher Weise gespalten; durch kurzes Erhitzen bis zum F. wird teilweise Acenaphthylen zurückgebildet, dagegen bilden sich mit Pikrinsäure zwei (sogar in der Zus.) verschiedene Pikrate; die bei der Spaltung die Ausgangsheptacyclene zurückliefern. Auch Brom führt in beiden Fällen zu ganz verschiedenen Resultaten. Gegenseitige Umwandlung der beiden KW-stoffe ist bisher nicht gelungen. Vff. nennen die höher schm. Verb. α-, die niedriger schmelzende β-Heptacyclen.



II. $C_{10}H_6<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>O$

Die Polymerisation des Acenaphthylens ist eine ziemlich langsam verlaufende photochemische Rk.; gute Ausbeuten ergeben sich nur im direkten u. sehr intensiven Sonnenlicht. Bei Belichtung in verd. Bzl.-Lsg. bildet sich mehr α-Heptacyclen, während in Lg. hauptsächlich die β-Verb. entsteht. — *α-Heptacyclen* (*α-Dinaphthylencyclobutan*), $C_{24}H_{16}$; farblose, seidenglänzende, rhombische (Z. ROZEN) Nadeln; F. 306—307°. Das Mol.-Gew. wurde auf ebullioskopischem Wege in Äthylenbromid bestimmt. — *Pikrat des α-Heptacyclens*, $C_{24}H_{16}\cdot 2C_6H_3O_7N$, aus den Komponenten in sd. Äthylenbromid; orange Nädelchen; schm. bei 225—227° unter Zers. Sehr unbeständige Substanz, die in Lsg. nur in Ggw. eines Überschusses Pikrinsäure existenzfähig ist; zerfällt bereits beim Waschen mit A., Bzl., Ä. etc. in seine Komponenten. — Wird α-Heptacyclen im geschlossenen Röhrchen längere Zeit auf die Temp. des F. erhitzt, so bilden sich zwei neue, gelbliche KW-stoffe, ein amorpher (F. ca. 350°) und ein in kleinen Prismen krystallisierender Körper (F. 379—380°), dessen Lsgg. violettblaue Fluorescenz zeigen. Primär bildet sich bei dieser Umwandlungsrk. Acenaphthylen.

β-Heptacyclen, $C_{24}H_{16}$, durch 5 Monate lange Belichtung von Acenaphthylen in Lg.; große monokline (Z. ROZEN) prismatisch entwickelte oder tafelartig ausgebildete Krystalle aus Bzl.; F. 232—234°; sll. in Bzl., Chlf., wl. in sd. A., Ä., Essigsäure. Fast unl. in k., konz. H_2SO_4; die Lsg. in w. H_2SO_4 ist smaragdgrün.

— *β-Heptacyclenpikrat*, $C_{24}H_{16} \cdot C_6H_3O_7N$ (verbindet sich im Gegensatz zum *α*-Prod. mit nur 1 Mol. Pikrinsäure); aus den Komponenten in Äthylenbromid oder CCl_4; große, carminrote Nadeln; F. 215—216°; ziemlich beständig. Liefert bei der Zers. mit NH_3 die *β*-Verb. zurück. — *Naphthalsäureanhydrid* (II.), bei der Oxydation des *α*- oder *β*-Heptacyclens mit Na-Dichromat in Eg.; weiße, feine Nadeln; F. 274°; Ausbeute fast quantitativ. — Durch kurzes Erhitzen auf den F. liefert *β*-Heptacyclen eine gelbe M., die aus Acenaphthylen, einem amorphen, farblosen KW-stoff (F. ca. 350°) und unverändertem *β*-Heptacyclen besteht. Die beiden Heptacyclene geben also beim Erhitzen fast dieselben Zersetzungsprodd. — Besonders charakteristisch ist das Verhalten beider KW-stoffe bei der Bromierung. Während Brom auf *α*-Heptacyclen in Chlf. in der Kälte ziemlich langsam einwirkt, wird die *β*-Verb. sofort bromiert. Die entstehenden Bromierungsprodd. scheinen verschieden zu sein. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1986—92. 21/6. [3/6.] Krakau. Univ.-Lab. f. organ. Chemie.) JOST.

Håkan Sandqvist, *Über 10-Bromphenanthren-3- oder -6-sulfosäure.* Es wurde die durch Sulfonieren von 10-Bromphenanthren entstehende 10-Bromphenanthrensulfosäure (vgl. ANSCHÜTZ u. SIEMIENSKI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 13. 1179) näher untersucht, um die Stellung der Sulfogruppe zu bestimmen. Aus der Kalischmelze konnten nur Spuren eines alkalilöslichen Körpers vom F. 220—221° erhalten werden, welcher vielleicht Dioxyphenanthren ist. Die Oxydation des Sulfosäurechlorids, sowie des Methylesters führte zum Chlorid der Phenanthrenchinon-3-sulfosäure, die Reduktion der S. zu Phenanthren-3-sulfosäure. Diese S. kann jedoch auch 6-Säure genannt werden, u. es bleibt unentschieden, ob die Sulfogruppe in 3- oder 6- steht, wenn man die Stellung des Broms 10 nennt. Die S. ist also 10-Bromphenanthren-3- oder -6-sulfosäure zu nennen. Sie ist bemerkenswert durch große Beständigkeit gegen Hydrolyse und hält die Sulfogruppe fester als die Phenanthren-3-, -2- und auch -10-sulfosäure.

Experimenteller Teil. *10-Bromphenanthren* wurde dargestellt aus Phenanthren in Eg. mit 4 At. Brom unter Wasserkühlung u. Erwärmen des abfiltrierten Dibromids auf dem Wasserbade. Es enthält als Verunreinigung Dibromfluoren. Zur Sulfurierung wurde mit 9 Tln. Schwefelsäure 2—3 Stdn. auf dem Wasserbad, dann $^1/_2$ Stde. bei 150—155° erhitzt; beim Auflösen in W. bleibt das verunreinigende Dibromfluoren zurück. Die freie *10-Bromphenanthren-3-* oder *-6-sulfosäure*, $C_{14}H_9O_3BrS$, wird dargestellt durch $4^1/_2$-stdg. Erhitzen ihres Chlorids mit der 5-fachen Menge W. auf 130—135°; fast weißes Krystallpulver; schmeckt zuerst sauer und bitter, dann süßlich. Der E. hängt vom Wassergehalt ab. Die an der Luft beständige S. schmilzt bei 162—164,5°, indem W. fortgeht, enthält 3 Mol. W., wahrscheinlich verschieden fest gebunden, denn 1 Mol. geht über Schwefelsäure in weniger als 1 Tage fort, das zweite braucht 2 Monate, das dritte geht erst bei höherer Temp. weg. Die wasserfreie S. schm. bei 200—201,5°; sie geht an der Luft in die S. mit dem F. 162,5—164,5° über. Die über Schwefelsäure zu konstantem Gewicht getrocknete S. schm. wie eine Mischung; sie sintert bei 140—145° und schm. bei 150—170°. — Salze. Calcium- und Bariumlsgg. geben bei gewöhnlicher Temp. noch bei einer Verdünnung von 2^{16} einen deutlichen Nd.; bei höherer Temp. sind diese Sulfonate aber bedeutend leichter l. — In einer bei gewöhnlicher Temp. gesättigten Lsg. des Kupfersalzes kann Kupfer nicht durch Ferrocyankalium nachgewiesen werden. — Die Alkalisalze schmecken zuerst etwas bitter, dann süßlich. — $NH_4 \cdot C_{14}H_8O_3BrS + H_2O$; sehr kleine Nadeln oder Blätter; 100 g W. lösen bei 19,5° 0,327 g wasserfreies Salz. — $Na \cdot C_{14}H_8O_3BrS + 1^1/_2 H_2O$; Nadeln; 100 g W. lösen bei 19,5° 0,142 g wasserfreies Salz. — $K \cdot C_{14}H_8O_3BrS + H_2O$; Nadeln oder Blätter; 100 g W. lösen bei 19,5° 0,163 g, bei 100° 3,66 g wasserfreies

Salz. — $Ca(C_{14}H_8O_3BrS)_2 + 4H_2O$; krystallinischer Nd.; vom Krystallwasser gehen 2 Mol. erst bei 172° fort. — $Ba(C_{14}H_8O_3BrS)_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$; schwerer Nd., aus Flocken mkr. Nadeln bestehend. — $Cu(C_{14}H_8O_3BrS)_2 + 4H_2O$; weiße, zipfelige Nadeln oder Blätter; das Krystallwasser geht schnell erst bei 170° weg, indem das Salz gelbbraun wird. — Methylester, $C_{15}H_{11}O_3BrS$; Nadeln (aus Eg.); F. 172,5—173°; wl. in Methylalkohol. — Äthylester, $C_{16}H_{13}O_3BrS$; Nadeln; vierseitige, beiderseits schief abgeschnittene Säulen (aus Bzl.); F. 173—173,3°. — Chlorid, $C_{14}H_8O_2ClBrS$; prismatische Nadeln oder rechteckige Blätter (aus Bzl. oder Eg.), welche ein hellgelbes Pulver geben; F. 184,5—185°. — Amid, $C_{14}H_{10}O_2NBrS$; dünne Nadeln (aus A.); F. 280—281°. — Anilid, $C_{20}H_{14}O_2NBrS$; Blätter oder flache Nadeln (aus A. oder Bzl.); ist dimorph; F. 185,5—186° und 193°. (LIEBIGS Ann. **398**. 125—37. 19/6. [25/3.] Chem. Inst. Univ. Upsala.) BLOCH.

C. Liebermann und W. Schiller, *Über Azafrin.* II. (I.: Ber. Dtsch. Chem. Ges. **44**. 850; C. **1911**. II. 1419.) Nach VAN HASSELT ist Azafrin möglicherweise identisch mit *Bixin.* Trotz der nicht übereinstimmenden Analysenzahlen (für H) beider Körper haben Vff. die Substanzen auf ihre Rkk. genau untersucht. Es ergab sich, daß Azafrin u. Bixin manche recht große Ähnlichkeiten in ihren äußeren Eigenschaften besitzen, die auf einen nahen inneren Zusammenhang schließen lassen. Doch liegen auch scharfe Unterschiede vor, welche die Identität ausschließen. Besonders ausgezeichnet ist das Azafrin durch seine farbigen Verbb. mit SS.; oft bilden sich mit ein und derselben S. mehrere Verbindungsstufen mit 1, 2 oder 3 Mol. S. auf 1 Mol. Azafrin. Ganz ähnliche Verbb. liefert das gut krystallisierende Methylazafrin. Wahrscheinlich kommt dem Azafrin die Formel $C_{31}H_{42}O_5$ zu; doch ist auch $C_{31}H_{40}O_5$, bezw. $C_{30}H_{38}O_5$ nicht ganz ausgeschlossen (Bixin hat $C_{29}H_{34}O_5$, bezw. $C_{28}H_{28}O_5$). Zwischen den Pflanzen, welche die beiden Farbstoffe erzeugen, besteht ein botanischer Zusammenhang nicht. — Aus den erwähnten Säureverbb. läßt sich das Azafrin, bezw. Methylazafrin nicht wieder abspalten; die Verbb. sind deshalb nicht als bloße Salze zu betrachten, sondern als Additionsprodd. der SS. an irgendeine, sei es C- oder O-Doppel- (bezw. Brücken)-bindung im Azafrin.

Bei der Extraktion größerer Mengen Azafranwurzel und -stengel am Soxhlet mit Bzl. zerkleinert man das Material zweckmäßig vorher und verwendet dasselbe Bzl. nicht zu lange zur Extraktion. Es reichert sich sonst der Auszug zu sehr mit *Azafrinharz* an, was die Krystallisation des Azafrins sehr ungünstig beeinflußt. Das Harz ist kein Glykosid; es enthält keine Methoxyle; es zeigt zwar noch die H_2SO_4- u. HCl-Rk. des Azafrins, aber von ganz schmutziger Färbung. Das extrahierte Material enthielt ca. $\frac{1}{2}$% Harz u. 1,3% Azafrin. Gereinigt wurde letzteres durch Lösen in Alkali, Filtrieren u. Ausfällen mit S., sowie erneutes Umkrystallisieren aus Bzl. — *Methylazafrin*, $C_{32}H_{44}O_5$, aus Azafrin in Methylalkohol u. Methylsulfat; die Lsg. muß durch zeitweises Zugeben von wenig KOH dauernd alkal. gehalten werden; stark glänzende, rotgelbe Blättchen oder Nadeln aus Methylalkohol oder Eg.; F. 191°; sll. in Chlf., zll. in organischen Mitteln, außer in Lg. Unl. in Alkalien. Vom Methylbixin ist es durch seinen um 35° höheren F. u. um 1,6% höheren H-Gehalt scharf unterschieden.

Verbindungen von Azafrin und Methylazafrin mit Säuren. Die charakteristischen Farbrkk. des Azafrins mit H_2SO_4 und mit HCl, die auch für Methylazafrin gelten, lassen sich in verschiedenster Weise variieren. Man erhält z. B. eine violette Farbrk., wenn man zu der konz., orangegelben Lsg. von Azafrin in Eg. wenig 15%ig. H_2SO_4 zusetzt u. kocht. Ähnlich verhält es sich mit der HCl-Rk. Leitet man HCl in eine kältgesättigte Lsg. von Azafrin in Chlf., so wird die Lsg. kornblumenblau. Beim Verdunsten im Vakuum erhält man einen rotmetallisch glänzenden Rückstand, der mit der Zeit HCl verliert u. sich dann mehr

violett in Chlf. löst. Es wurden Verbb. des Azafrins und des Methylazafrins mit den wichtigeren stärkeren Mineralsäuren (H_2SO_4, HCl, HBr, HJ, $HClO_4$) und sogar mit einigen der stärksten organischen SS. (Oxalsäure, Trichloressigsäure) dargestellt. Die Verbb. bilden mit W. die Azafrine nicht zurück.

Verb. von Azafrin und H_2SO_4, $(C_{31}H_{42}O_5)_3, (H_2SO_4)_2$, aus den Komponenten in sd. Eg.; amorphe, cantharidengrüne M.; haltbar; in W. teilweise mit roter Farbe l. (Zers.?). — In derselben Weise gewinnt man die sich analog verhaltende *Verb. von Methylazafrin und H_2SO_4*, $(C_{32}H_{44}O_5)_3, (H_2SO_4)_2$. — *Verb. von Azafrin* (bezw. *Methylazafrin*) *und HJ*, $C_{31}H_{42}O_5, 3HJ$ (bezw. $C_{32}H_{44}O_5, 3HJ$), aus den Komponenten in Eg. u. Eingießen der violetten Lsg. in W.; dunkelvioletter Nd.; wird gereinigt durch Fällen aus w. Chlf. durch PAe. Recht beständig gegen k. W., weniger gegen A.; haltbar. Beide Körper lösen sich in Chlf. blau, in A. violett.

Verb. $C_{31}H_{42}O_5, 2HBr$ und *Verb. $C_{32}H_{44}O_5, 2HBr$*, aus den Komponenten in h. Eg. und Verdunsten der tiefvioletten Lsg. im Vakuum über KOH. — Die Darst. der HCl-Verb. des Azafrins bereitete große Schwierigkeiten, da mit HCl offenbar mehrere Verbb. existieren, von denen die eine, salzsäurereichere, sich mit blauer, die andere mit rotvioletter Farbe in Chlf. löst. — *Verb. $C_{31}H_{42}O_5, HCl$*, durch Einleiten von trockenem HCl-Gas in die Lsg. von Azafrin in Chlf. und Fällen der kornblumenblauen Lsg. mit niedrig sd. Lg. violette Flocken; löst sich in Chlf. mit violetter Farbe. — Unter sehr ähnlichen Verhältnissen liefert Methylazafrin eine abweichende *Verb.*, $C_{32}H_{44}O_5, 2HCl$; löst sich blau in Chlf. — *Verb. $C_{31}H_{42}O_5, ClO_4H$*, aus Azafrin und 60%ig. Überchlorsäure in Eg.; stahlblaue Nadeln; Lsg. violett. — Methylazafrinverb. $C_{32}H_{44}O_5, ClO_4H$. — Von den organischen SS. wirken einige der stärkeren auf die Azafrine im Sinne der Mineralsäuren ein. Z. B. liefert Oxalsäure mit Azafrin in Eg. eine violette Lsg. — *Verb. von Azafrin* (*bezw. Methylazafrin*) *mit Trichloressigsäure*, $C_{31}H_{42}O_5, 3C_2HO_2Cl_3$, bezw. $C_{32}H_{44}O_5, 3C_2HO_2Cl_3$; durch Verschmelzen der Komponenten; violette Flocken aus Chlf. durch Lg. — Eine prachtvolle violette Rk. gibt Azafrin mit wasserfreier *Ameisensäure*; durch W. läßt sich die Lsg. zu einer tief permanganatroten, viele Tage beständigen Fl. verd. Wasserfreie Essigsäure zeigt diese Rk. nicht, dagegen eine Mischung gleicher Teile Essigsäure und Ameisensäure. Bixin gibt die Rk. nicht. — Auch beim Aufkochen mit Phosphoroxychlorid liefert Azafrin violette Farbrk., die aber vielleicht mit der entstehenden HCl zusammenhängt. Von den Mineralsäuren gibt noch Metaphosphorsäure in Eg. eine schwache violette Rk.; ebenso kleine Mengen HNO_3, die man der essigsauren Lsg. zugesetzt hat, nach einigen Tagen bei gewöhnlicher Temp.

In den Säureverbb. spielen die einzelnen Säuremoleküle wahrscheinlich eine recht verschiedene Rolle. Ein Teil derselben widersteht selbst stärkeren Abspaltungsverss. Azafrin konnte in keinem Falle wiedergewonnen werden. Die Natur des entstehenden Prod. ist noch nicht aufgeklärt. Jedenfalls liegen keine bloßen Salze vor. — Eg. kann in der Kälte oder bei kurzem Kochen als Lösungsmittel für Azafrin dienen; kocht man jedoch länger, so erfolgt eine gänzliche Veränderung. Durch Fällung mit W. erhält man dann schwere, hellgelbe Flocken, welche weder mit k., konz. H_2SO_4, noch mit Eg. u. HCl die Farbrkk. des Azafrins geben. — Auf Grund der Säureverbb. der Azafrine läßt sich die Frage nach einer etwaigen Identität des Azafrins mit Bixin leicht beantworten; eine solche ist nicht vorhanden. Bixin und Methylbixin geben an Stelle der blauen u. violetten Rk. des Azafrins nur undefinierbare, helle, schwach schmutzigviolette, oft braune Färbungen. — Trotzdem ist die Wahrscheinlichkeit eines Zusammenhanges zwischen Bixin und Azafrin nicht zu verkennen. Übereinstimmung zeigen beide bezüglich der blauen Lsg. in H_2SO_4, der Reduktion mit Zinkstaub oder HJ + rotem P, ferner im Verhalten gegen Hydroxylamin, beim Acetylierungsvers. u. a. Es wäre

nicht undenkbar, daß ein im Kohlenstoffskelett hinzugetretener Propylrest die Verschiedenheit des Azafrins vom Bixin bedingt. — In bezug auf die Konstitutionsermittlung des Azafrins konnte bisher noch nicht viel erreicht werden; Verss., durch Metallsalze, Acylierung, Oximierung, Hydrazonisierung, Reduktion, Oxydation, trockene Dest. ein Ergebnis zu erzielen, sind bis jetzt gescheitert. Azafrin gibt erst ziemlich hoch über seinem F. als Destillat ein zähfl. Harz. Bei der Reduktion mit Eg. + Zinkstaub entsteht eine weiße, amorphe *Verb.* $C_{31}H_{46}O_4$; Methylazafrin liefert entsprechend die *Verb.* $C_{32}H_{48}O_4$. Mit HJ (1,7) und rotem P erhält man bei 190—200° ein P-haltiges Prod. — Die Oxydation mit NH_4-Persulfat in Eg. führt zu einer in wenig k. Aceton ll. S. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**. 1973—86. 21/6. [6/6.] Berlin. Org. Lab. d. Techn. Hochschule.) JOST.

L. Spiegel und M. Corell, *Zur Kenntnis des Cardols.* (Vgl. SPIEGEL und DOBRIN, Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **5**. 309; C. **96**. I. 112.) Durch Dest. des zum Teil aus Anacardnüssen selbst dargestellten, zum Teil dem Handel entnommenen Cardols bei Drucken unter 1 mm wurde bei 170—200° eine Hauptfraktion erhalten, welche dem Cardol in den chemischen Eigenschaften durchaus ähnlich u. von annähernd gleicher Zus. war, aber ein geringeres Mol.-Gew. als dieses zeigte u. offenbar ein Depolymerisationsprod. des Cardols ist, welchem Vff. den Namen *Apocardol* beilegten. Die Dest. erfolgte nicht ohne Zersetzungserscheinungen; es trat neben dem Apocardol W. und ein aus 56,8% CO_2, 11% CO, 0,8% O und 31,4% N bestehendes Gas auf. Das Apocardol bildet eine farblose, oder nur schwach gelbliche Fl., die mit der Zeit, wahrscheinlich infolge wieder eintretender Polymerisation, dickfl. wird. Völlig einheitlich ist auch das Apocardol nicht; vielleicht liegen Gemische homologer Substanzen, vielleicht auch wechselnde Beimengungen eines sauerstoffreichen Körpers vor. Bei der Dest. des Cardols entsteht vermutlich zuerst ein Depolymerisationsprod. mit 16 C-Atomen, welches sehr schnell bis zu einem gewissen Gleichgewichtszustand wieder in ein Dimeres übergeht. Die Analysen stimmten am besten mit der Formel $C_{32}H_{48}O_2$ oder $C_{32}H_{54}O_2$ überein, während die Beststt. des Mol.-Gew. mit diesen Formeln nicht im Einklang stehen und auf eine Formel mit 21 C-Atomen hinweisen. Die Verhältnisse bei der Bromierung bestätigen übrigens die Ggw. von wenn auch nur geringen Mengen eines Körpers mit 21 C-Atomen im Apocardol. Es können daher für letzteres Formeln wie $C_{21}H_{34}O$ oder $C_{21}H_{32}O$ in Betracht gezogen werden.

Bei der Bromierung wurde in der Hauptsache ein Öl erhalten, dessen Zus. ungefähr den Formeln $C_{16}H_{22}OBr_4$ oder $C_{16}H_{24}OBr_4$ entspricht. In geringerer Menge entstand ein festes Prod., weißes Pulver, sintert bei 70°, schm. bei 104—105°, dessen Mol.-Gew. (in Bzl. 936,3, in $CHBr_3$ 942,9) auf die Formel $C_{21}H_{30}OBr_8$ hinweist. — Apocardol lagert HBr an, wobei ein Öl entsteht, dessen Zus. auf eine Anlagerung von 1 Mol. HBr an 1 Mol. mit 16 C-Atomen hinweist, doch scheint anfangs eine stärkere Anlagerung von HBr stattzufinden. — Die Einw. von Ozon auf Apocardol nach HARRIES führte zu einem Anlagerungsprod. von Ozonidcharakter, welches bei der Spaltung einen Körper von saurem und einen solchen von neutralem Charakter lieferte. Der erstere scheint aus dem Ozonid durch Wasserabspaltung hervorgegangen zu sein, während der letztere einen weiteren Verlust von O aufweist. Sichere Aldehydrkk. gab keines der beiden Spaltungsprodd. Vielleicht ist hier anstatt der erwarteten Spaltung eine weitere Kondensation des Mol. eingetreten.

Die Oxydation des Apocardols durch $KMnO_4$ in Acetonlsg. nach SACHS ergab nur äußerst geringe Mengen von in W. oder A. l. Prodd. Möglicherweise ist hier ein in allen üblichen Lösungsmitteln unl. Oxydationsprod. entstanden, das auch bei der Oxydation des Apocardols in wss.-schwefelsaurer Suspension erhalten wurde. Bei der Einw. von HNO_3 wurden teils N-freie, teils N-haltige Oxydationsprodd. ge-

wonnen, die bei der Reduktion ihren N verloren, also das Verhalten von Nitriten zeigten. Im übrigen wurden dabei neben Oxalsäure mehrere krystallisierende SS. isoliert, von denen einige sich von einem Tetrakaidecan mit mehrfach verzweigter Kette abzuleiten scheinen.

Bei der Zinkstaubdest. des Apocardols konnte der von SPIEGEL und DOBRIN beim Cardol beobachtete KW-stoff C_8H_8 nicht aufgefunden werden. Dagegen fand sich in den Destillationsprodd. neben Äthylen, Propylen etc. das *1,3-Butadien*, ferner eine *Verb.* $C_{12}H_{12}O$, $Kp._{14}$ 98—100°, F. ca. +10°, die auch bei wiederholter Dest. über Zinkstaub ihren O festhielt. Wahrscheinlich beteiligt sich dieses festhaftende O-Atom an der B. eines Ringes, und zwar eines vielleicht hydrierten Furan- oder Cumaronringes. Das Apocardol dürfte sicher einen teilweise hydrierten, mehrkernigen Furankörper als Grundlage enthalten. Ob dieser schon im ursprünglichen Cardol vorhanden ist oder erst bei dessen Dest. sich bildet, wird sich mit Sicherheit kaum entscheiden lassen. Ebenso muß vorläufig dahingestellt bleiben, ob die Butadienkette sich in dem einen oder in beiden Prodd. vorgebildet findet. — Vff. glauben, das Cardol den kautschukartigen Substanzen zurechnen zu sollen. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **23**. 356—78. [20/5.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.)
DÜSTERBEHN.

E. Wedekind und **F. Ney**, *Isomerie bei zweisäurigen quartären Ammoniumbasen der Coniinreihe. Über das asymmetrische Stickstoffatom. 46.* (45: Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**. 2940; C. **1912**. II. 1914.) *Trimethylen-bis-d-coniin*, $[(CH_2)_4(CH\cdot C_3H_7)] > N-CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N < [(CH\cdot C_3H_7)(CH_2)_4]$, liefert mit Jodmethyl, Allyljodid und Benzylbromid, bezw. -jodid nur amorphe oder sehr schlecht krystallisierende Diquartärsalze; Äthylen-bis-coniin dagegen gibt mit Benzyljodid ein krystallisiertes Gemenge von Salzen, welches der Hauptsache nach aus zwei Diquartärsalzen, $J(C_7H_7)[(CH_2)_4(CH\cdot C_3H_7)] > N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N < [(CH\cdot C_3H_7)(CH_2)_4](C_7H_7)J$, besteht, einem wl. vom Zersetzungspunkt 214° und einem ll. vom Zersetzungspunkt 130°. In ganz geringer Menge bildet sich außerdem ein Aminammoniumsalz, $[(CH_2)_4(CH\cdot C_3H_7)] > N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N < [(CH\cdot C_3H_7)(CH_2)_4](C_7H_7)J$, das bei der fraktionierten Krystallisation leicht entfernt werden kann. Ein drittes diquartäres Salz wurde nicht aufgefunden. — Von den drei möglichen isomeren Salzen: I. (N +, C +) . . . . (N +, C +); II. (N —, C +) . . . . (N —, C +) u. III. (N +, C +) . . . . (N —, C +) erscheint I. als das beständigste; ihm schließt sich II. direkt an, da es gleichviel rechts- und linksdrehende asymm. Zentren enthält. In III. dagegen überwiegen die rechtsdrehenden Zentren, wodurch die Tendenz zum Umlagerung in I. gegeben ist; in der Tat wurde dieses in größerer Menge gefunden. I. entspricht dem isolierten α-Jodid (größeres Drehvermögen), II. dem β-Jodid.

Äthylen-bis-d-coniin, $C_{18}H_{36}N_2$, durch Erwärmen von d-Coniin u. Äthylenbromid und Behandeln mit KOH; fast farbloses Öl; $Kp._{19}$. 200—203°; $[\alpha]_D = +81{,}09°$ (0,1825 g in 10 ccm Methylalkohol). Ausbeute 70% der Theorie. — *Äthylen-bis-d-benzylconiiniumjodide* (Formel s. o.), $C_{32}H_{50}N_2J_2$. α-Jodid, farblose Prismen aus A.-Aceton; Zersetzungspunkt 130—131° $[\alpha]_D = +40{,}42°$ (0,1008 g in 10 ccm Methylalkohol). — β-Jodid, durchsichtige, würfelähnliche Krystalle aus Methylalkohol; zers. sich bei 214°; $[\alpha]_D = +15{,}42°$ (0,1070 g in 25 ccm Methylalkohol). Die Drehungen der methylalkoholischen Lsgg. zeigten keine zeitlichen Veränderungen; auch Umlagerungen wurden nicht beobachtet. — *Aminammoniumsalz* (Formel s. o.), $C_{25}H_{43}N_2J$, zers. sich bei 178°. — *Trimethylen-bis-d-coniin*, $C_{19}H_{38}N_2$, aus d-Coniin und Trimethylenbromid bei 100°; $Kp._{17}$ 200—201°. Liefert mit Allyljodid teilweise krystallinisches, sehr zers. *Trimethylen-bis-allyl-d-coniiniumjodid*; Chloroplatinat, $C_{25}H_{48}N_2Cl_6Pt$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**. 1895—99. 21/6. [20/5.] Straßburg. Chem. Inst. d. Univ.)
JOST.

Harold R. Jensen, *Die Alkaloidsiliciumwolframate und ihre Verwendungen.* Läßt man auf die Lsgg. der Alkaloide in verd. Mineralsäuren eine nach DRECHSELS Vorschrift (Ber. Dtch. Chem. Ges. **20**. 1452) hergestellte 10%ig. Lsg. von Siliciumzwölffachwolframsäure einwirken, so fallen in verd. SS. unl. Komplexverbb. aus, die durch einfache Verbrennung, ohne Reduktionswirkung durch den Kohlenstoff der organischen Komponenten, eine leichte Best. der Alkaloide durch die vollkommen nichtflüchtigen und beständigen Oxyde WO_3, SiO_2 erlauben. Man kann auch die Komplexverbb. im Goochtiegel abfiltrieren, bei 120° trocknen und, ihre Konstitution als bekannt vorausgesetzt, aus ihrer Menge den Gehalt an Alkaloiden berechnen. (Umrechnungsfaktoren siehe Original.) Bei dem großen Molekül der Siliciumwolframsäure ergeben schon kleine Mengen der Alkaloide gut wägbare Mengen der Komplexverbb., resp. der Oxyde.

Die Methode eignet sich besonders zum Nachweis an sich schwer trennbarer Alkaloide, isomerer Gemische u. gewisser Extrakte. Vf. führt folgende Komplexverbb. an: 1. *Colchicin*, krystallisiert, F. 100—105°: $SiO_2 \cdot 12WO_3 \cdot 2H_2O$, $5C_{22}H_{25}NO_6$. — 2. *Colchicin*, amorph, F. 135—140°; $SiO_2 \cdot 12WO_3 \cdot 2H_2O$, $6C_{17}H_{23}NO_6$. — 3. *Chinin*, $SiO_2 \cdot 12WO_3 \cdot 2H_2O$, $2C_{20}H_{24}O_2N_2 + H_2O$. — 4. *Akonin*, $SiO_2 \cdot 12WO_3 \cdot 2H_2O$, $4C_{25}H_{41}O_9N$ oder $SiO_2 \cdot 12WO_3 \cdot 2H_2O$, $5C_{25}H_{41}O_9N$. — 5. *Benzakonin*, $SiO_2 \cdot 12WO_3 \cdot 2H_2O$, $3^1/_2 C_{32}H_{45}O_{10}N$ oder $SiO_2 \cdot 12WO_3 \cdot 2H_2O$, $4C_{32}H_{45}O_{10}N$. — 6. *Pilocarpin*, $SiO_2 \cdot 12WO_3 \cdot 2H_2O$, $4C_{11}H_{16}N_2O_2$. — 7. *Pilocarpidin*, $SiO_2 \cdot 12WO_3 \cdot 2H_2O$, $4C_{10}H_{14}O_2N_2$. Die Farbe der Komplexverbb. ist schwach gelblich oder weiß. (Pharmaceutical Journ. [4] **36**. 658—60. 10/5.) FRANCK.

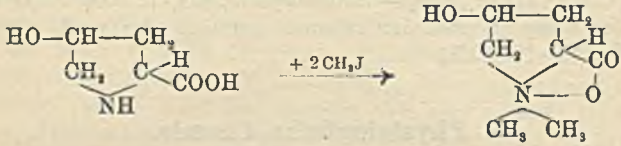
Physiologische Chemie.

A. Küng und **G. Trier**, *Über Betonicin und Turicin.* Das Betaingemisch aus Betonica und Stachys silvatica läßt sich in 2 isomere Basen zerlegen, eine linksdrehende, *Betonicin*, und eine rechtsdrehende, *Turicin*, welche beide als *Betaine des natürlichen Oxyprolins* aufzufassen sind. Bei der erschöpfenden Methylierung von Oxyprolin ($[\alpha]_D = -81{,}04°$) wurde dasselbe Gemisch rechts- u. linksdrehender Betaine erhalten wie in Betonica officinalis (vgl. folg. Ref.). Die Trennung der Gemische läßt sich leicht auf Grund der verschiedenen Löslichkeit der Basen und ihrer Chlorhydrate in A. durchführen; während Turicin in A. schwerer l. ist als Betonicin, gilt für ihre Chlorhydrate das Umgekehrte. Für ihre Darst. löst man das Betaingemisch in Form der freien Basen in sd. 90—95%ig. A. u. erhält nach dem Erkalten im Nd. das *Turicin;* aus der Mutterlauge wird nach Verwandlung in die Chloride das in A. wl. Betonicin als Chlorid erhalten.

Turicin, durchsichtige, glänzende, flache, nicht hygroskopische Prismen aus sd. A.; kryst. mit 1 Mol. H_2O; F. (unter Zers.) 249°; $[\alpha]_D = +36{,}26°$ (0,8226 g in 6,0 ccm H_2O gel.); verwittert sehr rasch im Exsiccator, wird weiß u. undurchsichtig; sll. in W. mit neutraler Rk.; schmeckt süß; wird aus wss. Lsg. mit Phosphorwolframsäure ausgefällt; gibt in Dampfform starke Fichtenspanrk. Chlorhydrat, feine, glänzende, nicht hygroskopische Nadeln aus sd. A.; sll. in A.; l. in W. mit saurer Rk.; Zers.-Punkt 223°; $[\alpha]_D = +24{,}65°$ (0,4643 g in 6,0 g H_2O gelöst). Goldsalz, $C_7H_{13}NO_3, HAuCl_4$; gelbe, glänzende Prismen, F. (unter Zers.) 232°. — Platinsalz, $(C_7H_{13}NO_3)_2H_2PtCl_6$. Krystalle vom Zers.-Punkt 223° (bei raschem Erhitzen). — *Betonicin*, erhalten aus dem Chlorhydrat durch Behandeln mit Silberoxyd; vierseitige, abgestumpfte, nicht hygroskopische Pyramiden ohne Krystallwasser aus A.; l. in W. mit neutraler Rk.; zers. sich bei 243—244°; $[\alpha]_D^{15} = -36{,}60°$ (0,4040 g in 7,8634 g W. gel.); schmeckt süß; die Dämpfe geben intensive Fichtenspanrk. Chlorhydrat; glänzende, nicht hygroskopische Prismen aus A.;

Zers.-Punkt 222—223°; schwerer l. in A. als Turicinchlorid; l. in W. mit saurer Rk.; $[\alpha]_D^{15} = -24{,}79°$ (0,6988 g gel. in 7,4382 g W.). Goldsalz; mattgelbe Krystallblättchen; Zers.-Punkt 242°. Platinsalz; kurze Prismen, Zers.-Punkt 226° (nach vorausgegangener Sinterung). (Ztschr. f. physiol. Ch. **85**. 209—16. 26/5. [18/4.] Solothurn. Chem. Lab. d. Kantonsschule.) FÖRSTER.

A. Küng, *Die Synthese des Betonicins und Turicins.* Die Synthese bestätigte die Auffassung von SCHULZE u. TRIER (vgl. vorsteh. Ref.), daß die beiden Isomeren *Betonicin* und *Turicin* als *Betaine des natürlichen Oxyprolins*, das nach LEUCHS u. BREWSTER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**. 986; C. **1913**. I. 1979) das γ-Oxyderivat der Pyrrolidin-α-carbonsäure ist, aufzufassen sind. Aus dem durch erschöpfende Methylierung von nat.-Oxyprolin erhaltenen Gemisch wurde die Trennung des synthetischen Betonicins vom Turicin in der gleichen Weise durchgeführt wie bei dem natürlich vorkommenden Gemisch. Eine Spiegelbildisomerie der beiden Basen ist wegen des verschiedenen Aussehens und der ungleichen Löslichkeit der Basen und ihrer Derivate nicht wahrscheinlich; eher ist eine Racemisierung nur einer der beiden asymm. Kohlenstoffatome anzunehmen. Das Oxyprolin wurde nach dem Verf. von E. FISCHER hergestellt; seine Methylierung vollzog sich nach folgendem Schema:



Die Methylierung wurde in verd. methylalkoh. Lsg. durch abwechselndes portionsweises Eintragen ca. der $1^1/_2$-fachen berechneten Menge von methylalkoh. Kali und Jodmethyl bewirkt, wobei eine Methylierung der Carboxylgruppe des Kerns nicht eintritt. Aus dem Reaktionsgemisch wurden in bekannter Weise die beiden Basen gewonnen, die sich in allen Eigenschaften mit den natürlichen Basen identisch zeigten. (Ztschr. f. physiol. Ch. **85**. 217—24. 26/5. [18/4.] Solothurn. Chem. Lab. d. Kantonsschule.) FÖRSTER.

O. Anselmino und **E. Gilg**, *Über das Vorkommen von Trehalose in Selaginella lepidophylla.* Der genannten Pflanze konnte durch sd. A. Trehalose in einer Menge von 2,5% entzogen werden. Mannit fehlte dagegen. — In Selaginella Galeotti u. S. Kraussiana konnte Trehalose nicht nachgewiesen werden. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **23**. 326—30. [1/4.].) DÜSTERBEHN.

Theodor Panzer, *Einwirkung von Stickoxyd auf Diastase.* VII. Mitteilung. In dem Bestreben, die chemische Natur der Atomgruppe der Diastase kennen zu lernen, die Chlorwasserstoff bindet und nach ihrem Verhalten weder eine Aminogruppe, noch eine alkylierte Aminogruppe sein kann, wurde durch Behandlung der *Diastase* mit *Stickoxyd* untersucht, ob es sich um eine Gruppe zweier doppelt gebundener Kohlenstoffatome handelt. Es wurde vermutet, daß die doppelte Bindung nach folgendem Schema mit Stickoxyd reagieren würde:

$$-CH{=}CH + 2NO = -CH{\cdot}NO-CH{\cdot}NO-.$$

Das benötigte Stickoxyd wurde sowohl aus Eisenchlorürlsg. und Salpetersäure, als durch Entw. aus salpetriger S. dargestellt. Die Diastase wurde 18 Stdn. lang der Einw. des gasförmigen Stickoxyds ausgesetzt, das dann mit Kohlensäure verdrängt wurde. Sie nahm dabei leicht grünliche Farbe an; gegen feuchte Luft war

sie nicht so sehr empfindlich wie die mit Chlorwasserstoff behandelten Präparate. In den Auspumpverss. geben die Präparate nur kleine Mengen von Stickoxyd ab und bewahren danach ihr Gewicht, so daß jedenfalls die Hauptmenge des NO fester gebunden erscheint. Auch das locker gebundene Stickoxyd scheint nicht durch Adsorption, sondern durch chemische Bindung festgehalten zu sein, da die frisch mit NO behandelten Diastasepräparate an der Luft nicht die geringste Veränderung (Verfärbung oder Entw. brauner Dämpfe) erleiden. Die *Formoltitrierung* und die *Best. des Amidstickstoffs* liefert bei den mit Stickoxyd behandelten Präparaten keine wesentlich anderen Resultate als bei den ursprünglichen Präparaten, so daß das Stickoxyd weder hydrolytische Spaltungen, noch Anhydridbildungen hervorgerufen zu haben scheint. Die Behandlung mit Stickoxyd schädigt die *Fermentwrkg.* des milchzuckerfreien Präparates in starkem Maße, die Wrkg. des milchzuckerhaltigen Präparates bleibt unberührt; die Auspumpverss. geben kein wesentlich anderes Resultat. Mit den mit Stickoxyd behandelten Diastasepräparaten wurden folgende den Nitrosoverbb. zukommende Rkk. angestellt: die filtrierte wss. Lsg. färbte sich mit KJ und Stärkekleister sofort dunkelblau; sie trübte sich beim Versetzen mit klarem H_2S-Wasser sofort milchig; sie färbte sich beim Erwärmen mit salzsaurem Anilin rötlichgelb bis rotgelb; Diphenylamin, in konz. H_2SO_4 gel., wurde intensiv blau gefärbt; in alkoh. Aufschwemmung nahmen die Präparate nach Zusatz von α-Naphthol und schwefelsaurem Hydroxylamin bei Zugabe von verd. Sodalsg. zuerst grünliche, dann rötliche Färbung an. — Die Einw. von Stickoxyd auf Stoffe bekannter Konstitution mit doppelter Bindung soll näher untersucht werden. (Ztschr. f. physiol. Ch. **85**. 292—307. 7/6. [29/4.].) FÖRSTER.

Géza Zemplén, *Beiträge zur chemischen Zusammensetzung der Korksubstanz.* Aus der Korksubstanz wird nach den Isolierungsmethoden der Cellulose ein Prod. erhalten, das in seinen äußeren Eigenschaften und Löslichkeit an die Cellulose erinnert, jedoch bei der Autolyse kein Cellobioseoctacetat liefert. Das Korkmehl enthielt 6,21% Wasser und 4,12% Asche; weiter enthielt es 19% Fettsäuren, die durch k. Verseifung mit alkoh. Kalilauge erhalten wurden. Durch Hydrolyse mit n. H_2SO_4 wurden geringe Mengen *d-Glucose* erhalten. (Ztschr. f. physiol. Ch. **85**. 173—79. 26/5. [17/4.] Selmeczbánya. Chem. Inst. d. Hochschule f. Forstwesen.) FÖRSTER.

C. B. Smith, *Die Frucht von Symphocarpus racemosus oder Schneebeere.* Die Analyse der getrockneten Beeren ergab 4,1% Aschengehalt, 17,17% Zucker, 1,1% Öl und 3,68% Proteine. Es wurden Weinsäure, Citronensäure und Äpfelsäure gefunden. Die Unters. auf Alkaloide ergab keine befriedigenden Resultate. (Chem. News **107**. 266. 6/6. [14/5.] CORNELL College.) JUNG.

W. Bruce Armstrong, *Untersuchung der Frucht von Crataegus macracantha.* Die Analyse der Frucht ergab einen Gehalt von 17,98% Zucker, wahrscheinlich Fructose u. Glucose, 2,085% Asche, 0,595% N u. 0,79% Öl. Weinsäure u. Oxalsäure waren nicht vorhanden, dagegen konnte Essigsäure und in sehr geringen Mengen Citronensäure nachgewiesen werden. Die Unters. auf Alkaloide gab ganz unbefriedigende Resultate. Einige Verss. ließen auf die Ggw. von Atropin schließen. (Chem. News **107**. 280—81. 13/6.) JUNG.

Emil Baur, *Über die Genesis der Kohlenhydrate.* Es wird zu zeigen versucht, wie die in Blättern, Stengeln, unreifen Rüben u. unreifen Früchten regelmäßig vorkommenden Carbonsäuren der aliphatischen Reihe (Oxalsäure, Ameisensäure, Glyoxalsäure, Glykolsäure, Äpfelsäure u. Citronensäure) unter sich u. mit Formaldehyd, dem einfachsten Kohlenhydrat, zusammenhängen (vgl. auch Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**. 852;

C. **1913**. I. 1667), wobei die Glykolsäure die Brücke bildet. Dieselben Oxysäuren, welche danach als Vorstufen der Kohlenhydrate anzusehen sind, liefern nach ihrer Amidierung auch die ersten Bausteine des Eiweißes. Die Genesis der Proteine u. die der Kohlenhydrate hat eine gemeinsame Wurzel in den Pflanzensäuren, und die Oxalsäure ist letzten Endes der Stammvater der organischen Chemie. (Die Naturwissenschaften **1**. 474—77. 16/5. Zürich.) BLOCH.

D. Chouchak, *Über die Absorption der verschiedenen Formen des Stickstoffs durch die Pflanzen; Einfluß des Milieus.* (Forts. von S. 367.) Es wurde der Einfluß studiert, welchen Änderungen in der äußeren Umgebung auf die Adsorption der verschiedenen Formen des N durch die Wurzeln, und die Absorption des N durch die lebende Pflanze ausüben. Diese Änderungen der äußeren Umgebung wurden durch Zusatz verschiedener Salze, wie $MgSO_4$, Na_2SO_4, $CaCl_2$, $MgCl_2$, $CaSO_4$, Na_2CO_3 und NaCl, zur Nährlsg. erreicht. Die Resultate waren folgende: Die Absorption des mineralischen und organischen N durch die jungen Weizenpflänzchen hängt nicht unmittelbar von der lebenden Substanz ab; sie wird bestimmt durch die Substanzen, welche in den Wurzeln enthalten sind und durch sd. W. diesen nicht entzogen werden. Unter sonst gleichen Bedingungen ist das Adsorptionsvermögen und die Diffusionsgeschwindigkeit proportional der Konzentration bis zu einer gewissen Grenze, oberhalb welcher diese Erscheinungen weniger schnell zunehmen, als die Konzentration. In Lsgg. von derselben Konzentration werden das Adsorptionsvermögen und die Diffusionsgeschwindigkeit durch eine Änderung in der Zus. des äußeren Milieus modifiziert. Das Adsorptionsvermögen und die Diffusionsgeschwindigkeit stehen miteinander in engstem Zusammenhang. (C. r. d. l'Acad. des sciences **156**. 1784—87. [9/6.*].) DÜSTERBEHN.

P. Nolf, *Beitrag zur Kenntnis der Hämolyse durch die Sera.* Es wurde die Einw. von Kaninchen- und Meerschweinchenplasma auf Hammelblutkörperchen u. auf Caseinlsgg. in Ggw. u. in Abwesenheit von Antikörpern untersucht; die Antikörper wurden geliefert von Kaninchen, denen man Blutkörperchen vom Hammel oder Lsgg. von Casein aus Kuhmilch injiziert hatte. Die Verss. lehren, daß den Komplexen Antigen-Antikörper eine ausgesprochenere thromboplastische Wirkung zukommt als den Antigenen allein, und daß es sich bei der Koagulation eines Plasmas durch eine thromboplastische Substanz u. bei der Fixierung der Elemente des Komplements eines Serums durch einen Komplex Antigen-Antikörper um Vorgänge identischer Natur handelt. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences **1913**. 18—35. [11/1.*].) HENLE.

Georges Kleefeld, *Beitrag zur Kenntnis der Muskelkontraktion.* Die Arbeit ist im wesentlichen physiologischer Natur und zerfällt in folgende Abschnitte: 1. Bibliographie. — 2. Beschreibung der angewandten Methoden. — 3. Verss., betreffend spontane rhythmische Kontraktionen. — 4. Verss. über Kontraktionen, die durch verschiedene Reizmittel verursacht werden. — Es wurde die Einw. von isotonischen, hypertonischen und hypotonischen Lsgg. von Anelektrolyten, von reinen Salzlsgg., von Lsgg. von Salzgemischen, von Alkalien und von SS. auf die Kontraktilität und die Erregbarkeit des Muskels untersucht. Die Verss. sprechen für die Annahme, daß die Muskelkontraktion zustande kommt als Folge der physikochemischen Einw. der Ionen auf die verschiedenen Elemente der Muskelfibrillen. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences **1913**. 91—178. [1/2.*] Brüssel. SOLVAY-Institut.) HENLE.

John Mellanby und **V. J. Woolley**, *Die Fermente des Pankreas.* II. Teil. *Die Wirkung von Calciumsalzen bei der Bildung von Trypsin aus Trypsinogen.*

(I. Teil: Journ. of Physiol. **45**. 370; C. **1913**. I. 823.) Der Zusatz von Ca-Salzen zu Pankreassaft bewirkt eine rasche Aktivierung des inaktiven Trypsinogens zu dem proteolytisch-aktiven Trypsin. Die Ggw. von Ca-Salzen ist jedoch bei dieser Aktivierung nicht unumgänglich notwendig. Die Aktivierung durch Enterokinase vollzieht sich in normaler Weise in einem durch K-Oxalat Ca-frei gemachten Trypsinogen. Es scheint vielmehr, daß *Enterokinase* ein integrierender Faktor bei der Aktivierung des Pankreassaftes ist. Jeder Pankreassaft enthält Enterokinase. Dies erhellt a) aus der Gestalt der Aktivitätskurve bei Zusatz von $CaCl_2$, b) aus der Unfähigkeit von $CaCl_2$, in einem Pankreassaft Trypsin zu bilden, wenn vorher antienterokinasehaltiges Serum zugegeben wurde, c) aus vergleichenden Verss., welche die Zerstörung der Enterokinase im Pankreassaft durch HCl dartun, und d) aus der steten Anwesenheit von Enterokinase im Pankreas. Ein bei verschiedenen Pankreassekreten variierender Gehalt an Enterokinase bedingt die großen Unterschiede, die sich bei deren Aktivierung durch $CaCl_2$ zeigen. Ba- u. Sr-Salze aktivieren Pankreassaft ebenso wie Ca-Salze. In gleicher Weise ist die Entfernung des Alkalis — sei es durch Neutralisation mit HCl oder durch Fällung mit A. und Wiederauflösen des Nd. — imstande, eine Aktivierung herbeizuführen. Kurz, jedes Agens, welches die Alkalinität des Pankreassaftes neutralisiert, bewirkt sofortige Aktivierung.

Aus diesen Feststellungen läßt sich folgende Hypothese für die *Rolle der Ca-Salze bei der Trypsinaktivierung* ableiten: Pankreassaft enthält stets in wechselnder Menge *Enterokinase*, deren aktivierende Eigenschaften durch die Ggw. von Alkali — Na_2CO_3 — gehemmt wird. Ist der Enterokinasegehalt groß, so dauert die Hemmung nur wenige Tage. Der Saft wird spontan aktiv. Ist er klein, so können Monate gehen, ehe sich eine Spur proteolytischer Tätigkeit zeigt. Bei Zusatz von $CaCl_2$ wird $CaCO_3$ ausgefällt, das hemmende Alkali dadurch beseitigt, und die Enterokinase kann ihre aktivierende Tätigkeit entfalten. (Journ. of Physiol. **46**. 159—71. 25/4. Physiol. Lab. St. Thomas-Hospital.) GUGGENHEIM.

M. Kashiwabara, *Über die Autolyse der Thymus.* Entgegen den Angaben von KUTSCHER (Ztschr. f. physiol. Ch. **34**. 114; C. **1902**. I. 57) wurde festgestellt, daß die *Autolyse des Thymus* nicht von der der Leber abweicht, daß namentlich die Thymus auch bei längerer Autolyse nicht mehr *Ammoniak* liefert als die Leber, nämlich 10% der gelieferten N-Substanz. Die Autolyse wurde in anderer Weise als von KUTSCHER durchgeführt. Als Antiseptica wurden gebraucht: Chloroformwasser, $^1/_{32}$%ige Formaldehydlsg. und überschüssiges Toluol. Abgesehen vom gleichen Ammoniakgehalt ist die Verteilung des Stickstoffs bei Autolyse von Leber und Thymus verschieden: Die *Monoaminosäuren* und *Albumosen* betragen bei der Thymus nur etwa halb soviel wie bei der Leber, dagegen die Gruppe *Diaminosäuren* + *Pepton* + *Ammoniak*, deren Anteil durch Abzug der Summe des Stickstoffs der Monoaminosäuren, der Albumosen und der Purinbasen vom Stickstoff der unkoagulierbaren Substanz bestimmt wurde, etwa das Doppelte, die *Purinbasen* das Dreifache. Durch Zusatz von *Säuren* wird die Autolyse ebenso wie bei der Leber (Ztschr. f. physiol. Ch. **80**. 51; C. **1912**. II. 1740) befördert; die Quantität des Ammoniaks steigt dementsprechend, aber nicht proportional dem hohen N-Gehalt. *Alkalien* stören die Autolyse. Bei der Autolyse mit Formaldehyd finden sich im Autolysat keine Purinbasen; die Wrkg. der *Nuclease* scheint hierbei vollständig aufgehoben zu sein. Von den Spaltprodd. des Eiweißes wurden *Leucin* u. *Tyrosin* in geringer Menge, *Lysin* mit großer Wahrscheinlichkeit erhalten. (Ztschr. f. physiol. Ch. **85**. 161—72. 26/5. [16/4.] Berlin. Chem. Abt. d. Physiol. Inst. d. Univ.) FÖRSTER.

A. Teohari und **A. Babeş**, *Einwirkung gemischte Alkalichloride enthaltender Mineralwässer auf die Magensekretion.* Vff. haben die Einw. einiger Mineralquellen von Slânic (Moldau) auf die Magensekretion mit PAWLOWschen Magenfistel versehener Hunde untersucht im Sinne der Behauptung BICKELS (Ztschr. f. physik. u. diät. Therapie **11**. Heft 6 u. 7), daß für den Chemismus des Magens nur die quantitative Zus. des Magensekretes Bedeutung hat, während die qualitativen Schwankungen von geringem Einfluß sind. Die Verss. ergaben bei einem Wasser, das im Liter 9,7 g NaCl und 9,7 g $NaHCO_3$ enthielt, eine Verminderung der Magensaftsekretion, der Salzsäureacidität und der Pepsinsekretion. Bei einem W., das 13,2 g NaCl u. 6,9 g $NaHCO_3$ enthielt, stieg die Menge des Magensekretes und die Acidität, während die Pepsinabsonderung zurückging. Es besteht also weder ein Parallelismus zwischen der Magensekretion und der Acidität, noch zwischen dieser u. dem Pepsin. Der Gehalt an HCl überstieg niemals die normaler Weise gefundene Menge, so daß also die Vff. im wesentlichen BICKELS Ansicht bestätigen konnten. (Bull. de l'Acad. Roum. **1**. 278—85. 10/4.) FRANCK.

E. Grafe, *Schlußwort zu den Schlußbemerkungen von Emil Abderhalden und Arno E. Lampé.* (Ztschr. f. physiol. Ch. **84**. 361; C. **1913**. I. 2163.) Polemik. (Ztschr. f. physiol. Ch. **85**. 347. 7/6. Heidelberg. Med. Klinik.) FÖRSTER.

Carl Neuberg, *Weitere Untersuchungen über die biochemische Umwandlung von Methylglyoxal in Milchsäure nebst Bemerkungen über die Entstehung der verschiedenen Milchsäuren in der Natur.* (Vgl. Biochem. Ztschr. **49**. 502; C. **1913**. I. 1708.) Die früher beobachtete Zerstörung des *Methylglyoxals* durch Organbrei läßt sich auch durch wss. Auszüge der Organe erreichen. Die so erhaltenen Lsgg. werden durch Aufkochen unwirksam, vertragen indessen 10 Min. langes Erwärmen auf 51°. Aus dem Methylglyoxal bildet das Ferment *Milchsäure.* Die Rk. ist als eine „innere CANNIZAROsche Rk." anzusehen; sie verläuft nach dem Schema:

$$CH_3 \cdot CO \cdot CHO + H_2O = CH_3 \cdot CHOH \cdot COOH.$$

Man kann das Ferment demnach als *Ketonaldehydmutase* bezeichnen.

Die Umwandlung verläuft am besten bei dauernd neutraler oder schwach alkal. Rk. Diese Bedingung läßt sich durch Zusatz von $Ca(HCO_3)_2$ sehr gut erfüllen. Die Gewebsextrakte werden mit CO_2 gesättigt und mit der genügenden Menge $CaCO_3$ versetzt. Dieser Mischung wird das Methylglyoxal zugefügt. Nach 24-stdg. Digestion im Brutschrank unter Zusatz eines Antisepticums kann die Milchsäure bequem als Ca-Salz bestimmt werden. 74,5—76,1% der möglichen Menge an Milchsäure konnten auf diese Weise aus Methylglyoxal gewonnen werden. Wss. Hefeextrakte zeigten die Wrkg. nicht, mit lebenden Hefen waren die Resultate ebenfalls meist negativ. Nur im Macerationssaft einer obergärigen Hefe war ein Gehalt an Ketonaldehydmutase festzustellen. Die aus dem Methylglyoxal gebildete Milchsäure ist ein Gemenge von vorwiegend l-Milchsäure mit der Racemform. Hieran anknüpfend, erörtert Vf. die Frage der B. der opt.-akt. Milchsäure im Organismus. Die Anschauung von EMBDEN (Biochem. Ztschr. **45**. 108; C. **1912**. II. 1834), daß racemische Milchsäure stets aus Dioxyaceton, die opt.-akt. S. dagegen aus opt.-akt. Glycerinaldehyd durch einfache Umlagerung entstehe, erscheint nicht genügend begründet. Wahrscheinlicher verläuft der Übergang von Glycerinaldehyd in opt.-akt. Milchsäure nach Art bekannter künstlicher asymm. Synthesen über ein symm. Zwischenprod., sei es Brenztraubensäure oder Methylglyoxal.

Die B. aktiver Milchsäuren aus Methylglyoxal, wie sie die Verss. des Vfs. demonstrieren, lassen sich durch die Tatsache erklären, daß Methylglyoxal verschiedene Hydratformen zu bilden vermag, die z. T. opt.-akt. sind. Aus der Fülle

von Möglichkeiten, die durch die jeweilige Bildungsweise des Methylglyoxals und durch intermediäre Rkk. dieser so reaktionsfähigen Substanz gegeben sind, erklärt sich das wechselnde optische Verhalten der jeweils gebildeten Milchsäure. Zum Schluß weist Vf. darauf hin, daß für eine große Anzahl physiologisch wichtiger symm. Substanzen die intermediäre B. asymm. aktiver Modifikationen in Form von Hydraten, Anhydriden, Additionsprodd. etc. denkbar und vielleicht für den Ablauf der biologischen Prozesse tatsächlich von Bedeutung ist. (Biochem. Ztschr. **51.** 484—508. 21/6. Berlin. Chem. Abt. des Tierphysiolog. Inst. der Kgl. Landwirtsch. Hochsch.) RIESSER.

Dorothy Dale, *Über die Wirkung von Elektrolyten auf Paramaecium.* Unter Verwendung einer „Puffersubstanz" — Glykokoll, Na-Acetat, Na-Citrat — im Sinne SÖRENSENS (Biochem. Ztschr. **21.** 131; C. **1909.** II. 1577) wurde die Grenzkonzentration der H-Ionen bestimmt, welche für Kulturen von Paramaecium aurelia tödlich wirkt. Die Puffersubstanz kam zur Verwendung, um den Einfluß eines Zusatzes von S. oder Alkali auf die H-Ionenkonzentration abzuschwächen, sowie, um die Wrkg. des Indicatorzusatzes auszuschalten. Die Grenzen blieben bei Verwendung derselben Puffersubstanz dieselben bei verschiedenen Kulturen, variierten aber, wenn die Puffersubstanz verändert wurde. Glykokoll und Na-Acetat waren in $^1/_{20}$-molarer Lsg. schadlos für die Paramäcien, Na-Citrat besaß eine geringe Toxizität, die aber auf dessen alkal. Rk. beruht, ein geringer Zusatz von S. machte die Citratlsg. ebenfalls unschädlich. Bei der Best. der letalen Dosis einiger Metallsalze erwies sich $BeSO_4$ in $^1/_{16}$-molarer Lsg. sofort tödlich, ebenso $CuSO_4$ in $^1/_{20}$-molarer Lsg., in $^1/_{1000}$-molarer Lsg. nach 60″. Einfache dreiwertige Kationen — $Di^{\cdots}$, $La^{\cdots}$, $Ce^{\cdots}$ — hatten eine viel intensivere Wrkg. als komplexe — $[Co(en)_3]^{\cdots}$, $[Co(NH_3)_6]^{\cdots}$. Die Wrkg. ist ähnlich wie die H-Ionenwrkg., läßt sich aber nicht durch hydrolytische Spaltung erklären. — Zusatz von H-Ionen, zweiwertigen und einfachen dreiwertigen Kationen beschleunigt die Geschwindigkeit der Paramäcien, ohne die Bewegung abnorm zu gestalten. $H^{\cdot}$-Ionen u. dreiwertige Kationen sind jedoch viel wirksamer als die zweiwertigen Kationen, die Wrkg. von $^1/_{200}$-n. HCl, $M/_{300}$ $CeCl_3$, $M/_{20}$ $MgCl_2$ ist ungefähr gleich groß. Zusatz von OH-Ionen, sowie mehrwertigen Anionen (Citration) vergrößert die Bewegungsgeschwindigkeit ebenfalls und bewirkt gleichzeitig eine Veränderung im Typus der Bewegung. Es ist möglich, daß die Wrkg. des H- u. OH-Ions, sowie der mehrwertigen Kationen und Anionen auf der Eigenschaft dieser Ionen, ihre Ladungen an kolloide Membranen abzugeben, beruht. (Journ. of Physiol. **46.** 129—39. 25/4. Cambridge. Newnham College.) GUGGENHEIM.

Winifred Cullis und **Enid M. Tribe**, *Verteilung der Nerven im Herzen.* Nach Durchschneidung des Auriculoventrikularbündels entwickeln die Vagusreizmittel *Pilocarpin* und *Muscarin* ihre normale verlangsamende Wrkg. auf die Ventrikeln nicht mehr, während die Wrkg. auf den Vorhof weiterbesteht; nachfolgende Atropininjektion vernichtet die Wrkg. dieser Alkaloide, ist aber auch ohne Einfluß auf die Ventrikeln. Das sympathikotrope *Adrenalin* entfaltet unter analogen Bedingungen seine normale Wrkg. auf die Tätigkeit der Herzkammer. Daraus wird geschlossen, daß der Ventrikel keine Vagusfasern enthält, daß der normale Einfluß des Vagus auf die Herzkammer ein indirekter ist, daß der Ventrikel jedoch reichlich mit sympathischen Nervenfasern versehen ist. (Journ. of Physiol. **46.** 141—50. 25/4. London. Physiol. Lab. Royal Free Hospital. School of Med. for Women.) GUGGENH.

Constance Leetham, *Wirkung einiger Alkaloide auf isolierte Streifen der Ventrikelmuskulatur.* In Übereinstimmung mit den in situ ausgeführten Verss. (vgl.

vorstehendes Ref.) zeigte Pilocarpin u. Muscarin keine Wrkg. an den in Tyrodelsg. isolierten Ventrikularstreifen, ebenso nicht eine nachfolgende Atropingabe. Hingegen entfaltete *Adrenalin* seine normale Wrkg. (Journ. of Physiol. **46**. 151—58. 25/4. London. Physiol. Lab. Royal Free Hospital. School of Med. for Women.) GUGGENHEIM.

J. Pohl, *Ziele und Strömungen der modernen Pharmakologie.* Besprechung des Einflusses von Forschungsergebnissen benachbarter Wissenszweige auf die Entw. der Pharmakologie. (Die Naturwissenschaften **1**. 593—95. 20/6. Breslau.) FÖRSTER.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Eduard Buchner und **Kurt Langheld**, *Notiz zur alkoholischen Gärung des Zuckers.* Wird frischer, gezuckerter Macerationssaft aus Hefe oder auch Hefepreßsaft unter Zusatz von primärem oder sekundärem Natriumphosphat in einem Extraktionsapp. bei 25° vergoren, wobei durch die gärende Fl. fortwährnnd Ä. strömt, so nimmt das Lösungsmittel eine kleine Menge *Acetaldehyd* auf (identifiziert durch das p-Nitrophenylhydrazon). Daß der Macerationssaft, bezw. der Hefepreßsaft von vornherein Acetaldehyd enthält, ist wenig wahrscheinlich. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**. 1972. 21/6. [9/6.] Würzburg. Chem. Inst. d. Univ.) JOST.

Hans Euler und **David Johansson**, *Über die Reaktionsphasen der alkoholischen Gärung.* Die Verss. bringen eine vollständige Bestätigung der HARDEN-YOUNGschen Gärungsformel, die der Teilnahme der Phosphate an der alkoh. Gärung Ausdruck gibt, und lautet:

$$2C_6H_{12}O_6 + 2PO_4HR_2 = 2CO_2 + 2C_2H_6O + 2H_2O + C_6H_{10}O_4(PO_4R_2)_2,$$

d. h. die Menge der entwickelten äquivalenten Kohlensäure und des gebundenen Phosphats stehen unter Einhaltung gewisser Vorbedingungen im konstanten Verhältnis 1. Dagegen konnte der Mechanismus der Gärungsvorgänge wie der Wirkungsbereich der einzelnen Gärungsenzyme nicht weiter aufgeklärt werden. Diese erste experimentelle Bestätigung von anderer Seite wurde durch Prüfung der Vergärung mit *Trockenhefe*, *Hefeextrakt* und *lebender Hefe* erbracht. Die Versuchstemp. betrug stets 27°; sämtliche Lsgg. wurden vor Eintritt der Gärung mit CO_2 gesättigt. Die einzelnen Ergebnisse sind folgende: Durch den Extrakt von Trockenhefe tritt nach einer Vorbehandlung der Glucose (vgl. auch Ztschr. f. physiol. Ch. **76**. 468; C. **1912**. I. 1324) in sehr verstärktem Maße Phosphatbindung ein. Dagegen wurde in einer vorbehandelten Zuckerlsg., die auf 1 Mol. Hexose 1 Mol. PO_4 enthält, nicht die gesamte Menge PO_4 gebunden; damit bestätigt sich die frühere Annahme, daß nicht das gesamte Kohlenhydrat umgewandelt wird. Bei den Verss. mit Trockenhefe tritt ohne Anwendung von Toluol eine sehr erhebliche Hydrolyse des gebildeten *Kohlenhydratphosphats* ein, das im Verlauf der Rk. der Phosphatbildung entgegenwirkt und so die Menge des gebildeten Phosphats vermindert. Durch *Toluol* u. andere antiseptische Mittel wird die Spaltung des Esters stark gehemmt. Durch die nach Ablauf der Gärung ausgeführten Beststt. der optischen Drehung der Lsg., die die Stoffe nach Maßgabe der Gärungsgleichung enthielt, wurde festgestellt, daß mit Bindung der gesamten Phosphorsäure alle *Glucose* verschwunden war. Bei Anwendung von 3 g Trockenhefe u. in Ggw. von Toluol war die Entw. von CO_2 in Abwesenheit von Glucose nahezu ebenso stark wie bei Zusatz von 0,6 g Glucose (die Mengen entsprechen dem vorigen Vers.). Die *Selbstgärung der Hefe* wird durch zugesetztes Phosphat anfangs sehr stark gehemmt; diese Verzögerung nimmt nach einiger Zeit ab und scheint dann zu verschwinden. Bei

weiterer Unters. der Selbstgärung zeigte sich, daß auch ohne Zusatz von Zucker bedeutende Phosphatbindung eintritt; das von der Hefe gelieferte Kohlenhydrat scheint aus *Glykogen* und *Dextrinen* zu bestehen. (Ztschr. f. physiol. Ch. **85**. 192 bis 208. 26/5. [17/4.] Biochem. Lab. der Hochschule Stockholm.) FÖRSTER.

Ed. Moufang, *Ein Beitrag zur Säurebildung bei der Gärung.* Verd. Lsgg. von Dextrose, Lävulose, Maltose und Rohrzucker, deren Anwesenheit im Malz nachgewiesen ist, wurden mit Spuren von Reinhefe vergoren und die gebildeten SS. sowohl nach dem Verf. des Vfs. (Wschr. f. Brauerei **29**. 329—31; C. **1911**. II. 1066), wie nach der MOESLINGERschen Methode bestimmt. Die Menge der S. war abhängig von der Temp. und Dauer der Gärung, sowie von der Art der Hefe. Sie betrug 1,8—3,3 g auf 100 g vergorenen Zucker, berechnet als Milchsäure (siehe Tabellen im Original). Ob Milchsäure vorliegt, wurde nicht festgestellt. Die Menge der flüchtigen S. wechselte mit der Zuckerart. Bei der MOESLINGERschen Milchsäurebest. ist zu beachten, daß ein Teil des $BaCl_2$, je nach der Temp. des Glühens, durch die gebildete Kohle reduziert und in BaO umgewandelt wird; es ist deshalb eine Korrektur anzubringen. (Ztschr. f. ges. Brauwesen **36**. 297—99. 14/6.) SCHÖNFELD.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

E. Poppe, *Bemerkungen über die Ernährung in Katanga.* Die eingeborenen Arbeiter in Elisabethville, Katanga, Belgisch Kongo, erhalten täglich 1 kg Maismehl, 1,4 kg Körnermais, 0,140 kg Fleisch u. 14 g Salz. Es wird die Zubereitung der Nahrung durch die Eingeborenen und der Nährwert beschrieben. Aus dem Mais wird ein alkoholisches Getränk, die Pombe, gewonnen, das eine D. = 1,035, einen Extraktgehalt von 24,00 Gew.-%, 5,00 Vol.-% A. und 1,12 Gew.-% Asche enthält. Zum Schluß wird angegeben, aus welchen Ländern die verschiedenen Konserven, Zucker, Getreide, Getränke, Kartoffeln u. s. w. eingeführt werden, und der Mangel eines Nahrungsmittelgesetzes beklagt, da die verschiedenen Prodd. zur Konservierung mit Wasserstoffperoxyd, Borsäure, Kupfersulfat u. s. w. versetzt sind. (Bull. Soc. Chim. Belgique **27**. 23—36. Januar. Elisabethville. Katanga. Belgisch Kongo.) MEYER.

Edmond Poppe, *Wanderung der Bestandteile des Maiskornes in Wasser und in wässerigen Lösungen.* (Vgl. vorsteh. Ref.) In gleicher Weise wie früher (Bull. Soc. Chim. Belgique **25**. 136; C. **1911**. I. 1305) an Erbsen werden jetzt *Auslaugungsversuche an weißem Mais* vorgenommen. Durch Auskochen geht eine beträchtliche Menge von Nährstoffen aus den Maiskörnern heraus, und wird der Nährwert bis um 36,2% verringert. Die Auslaugefll. sind daher nicht wertlos u. sollten weiter verbraucht werden. Verdünnte Lsgg. von Chloriden, Nitraten, Sulfaten und Phosphaten wirken ebenso stark auslaugend wie reines W. (Bull. Soc. Chim. Belgique **27**. 103—9. April. [Januar.] Elisabethville.) MEYER.

G. Nussberger, *Analyse der Mineralquelle von Fideris-Bad.* Die Quelle entspringt einem tonig-kalkigen Bindnerschiefer, dessen Schichten stark gewunden u. verknittert sind. Temp. 7,7°. Das W. ist klar, perlt leicht im Glase u. schmeckt angenehm erfrischend. Geringe Mengen H_2S nachweisbar. Nachstehende Tabelle

	Na	K	Li	NH_3	Ca	Sr	Mg	Fe
I.	2,6226	0,1645	—	Spur	2,7168	—	0,2998	0,0575
II.	3,0196	0,1920	0,0026	0,0275	2,9156	0,0410	0,2866	0,0468

	Mn	Al	Cl	SO_4	BO_2	SiO_3	CO_3	HNO_3
I.	0,0004	0,0025	0,0312	0,4485	—	0,1009	7,6681	0,0108
II.	0,0016	0,0073	0,0404	0,3835	0,0104	0,0883	8,9556	—

bringt die durch Analyse ermittelten Bestandteile (I.) im Vergleich mit einer älteren Analyse von PLANTA (II.) aus dem Jahre 1879 (Werte in 10 000 Teilen).

Die Mineralquelle von Fideris ist als ein an Erdalkaliverbb. reiches, eisenhaltiges, alkal. W. mit freier CO_2 anzusprechen. (Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. **51**. 349—53. 14/6. 365—69. 21/6. 1913. [7/12. 1912.] Chur. Kant. chem. Lab.) GRIMME.

Hugo Kühl, *Über Käsevergiftungen.* Nach kurzer Besprechung der durch die Literatur bekannt gewordenen Käsevergiftungen gibt Vf. die Beobachtungen an, die er in 2 Fällen solcher Vergiftungen machen konnte. Über den ersten Fall ist bereits ausführlich berichtet worden (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **25**. 193; C. **1913**. I. 1299). Im zweiten Fall, auf den eingehend eingegangen wird, konnte eine dem Bacterium coli commune sehr nahestehende Art als Krankheitserreger festgestellt werden. Durch beide Fälle werden somit frühere Beobachtungen, daß pathogene Colistämme die Ursachen von Käsevergiftungen sein können, bestätigt. Die Ursachen der typischen Käsevergiftungen sind nicht auf chemischem Gebiete (Ptomaine, giftige Abbauprodd. der Proteine) zu suchen. (Ztschr. f. öffentl. Ch. **19**. 203—8. 15/6. [12/4.] Kiel. Nahrungsmitteluntersuchungsamt. [Vorstand: REESE].) RÜHLE.

Ivar Bang, *Spezifische Nahrungsstoffe.* Hinweis auf die Wichtigkeit der *Aminosäuren*, aus denen das Eiweißmolekül entsteht, und der dem *Oryzanin* nahestehenden Substanzen. (Die Naturwissenschaften **1**. 591—93. 20/6. Lund.) FÖRSTER.

G. Gschwender, *Begriff und Bezeichnung der Süßweine.* Zusammenfassende Besprechung der Art der Herst. im allgemeinen, sowie der Beurteilung auf Grund der bestehenden gesetzlichen Beststs. (Ztschr. f. öffentl. Ch. **19**. 211—15. 15/6. [2/4.] Tübingen.) RÜHLE.

Medizinische Chemie.

Karl W. Rosenmund, *Die Kolloidchemie in ihrer Bedeutung für Medizin und Pharmazie.* Vf. bespricht das Wesen und die Entstehung der Kolloide und deren Bedeutung für die Medizin und Pharmazie. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **23**. 309 bis 326. [15/5.*] Charlottenburg.) DÜSTERBEHN.

G. Mansfeld und **Stephan Bosányi**, *Untersuchungen über das Wesen der Magnesiumnarkose.* Während der $MgSO_4$-Narkose ist weder im Magnesia-, noch im Kalkgehalt des Hirns auch nur die geringste Veränderung wahrzunehmen. Das Wesen der Mg-Narkose ist demnach nicht in einer Verdrängung von Kalk aus der Zelle zu suchen. Die Mg-Salze wirken narkotisch, ohne in die Nervenzelle einzudringen. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **152**. 75—80. 10/6. Budapest. Pharmakol. Inst. d. Univ.) RONA.

Soichiro Miura, *Über die Beziehungen der Thyreoparathyreoidektomie zum Kohlenhydratstoffwechsel.* Die Ausscheidung der *Galaktose* nach Verfütterung oder subcutaner Zufuhr wird bei Katzen weder durch halbseitige, noch durch doppel-

seitige Thyreoparathyreoidektomie in auffälliger und unzweideutiger Weise beeinflußt. Dieselbe Operation hat ebensowenig einen unmittelbaren Einfluß auf die durch Phlorrhizinvergiftung herbeigeführte Glucosurie; auch die N-Ausscheidung erleidet keine Änderung, ebensowenig das Verhältnis Zucker : N im Harn. Es vermag also auch das seiner Schilddrüse und der Epithelkörperchen beraubte Tier im gleichen Maße wie das normale Zucker aus Eiweiß zu bilden. Dagegen bewirkt einige Wochen nach totaler Exstirpation der Schilddrüse u. der Epithelkörperchen die Phlorrhizinvergiftung eine auffällige Stoffwechseländerung insofern, als die N-Ausscheidung zwar absinkt, nicht aber die Zuckerausscheidung, daß also der Quotient Zucker : N erheblich ansteigt Die durch *Adrenalin* bewirkte Glucosurie war, wenigstens bei Katzen, denen einige Wochen vorher Schilddrüsen u. Epithelkörperchen entfernt, und die mehrfach zu den Phlorrhizinverss. benutzt worden waren, erheblich abgeschwächt. (Biochem. Ztschr. **51**. 423—42. 21/6. [13/5.] Wien. Physiolog. Inst. d. Univ. Lab. Prof. v. FÜRTH.) RIESSER.

Aage Th. B. Jacobsen, *Untersuchungen über den Einfluß des Chloralhydrats auf experimentelle Hyperglykämieformen.* Die Blutzuckerkonzentration von Kaninchen, nach der BANGschen Mikromethode bestimmt, beträgt, in guter Übereinstimmung mit früheren Unterss., durchschnittlich 0,11—0,12%; die Schwankungen bei demselben Tier betragen höchstens 0,02%. Zufuhr von *Chloralhydrat* ruft Hyperglykämie hervor. Lediglich hierauf dürfte die Verstärkung der nach Adrenalininjektion, Zuckerstich oder Aderlaß eintretenden Hyperglykämie durch Chloralgaben beruhen. Die verstärkende Wirkung des Chlorals ist proportional seiner narkotisierenden Wrkg. im einzelnen Falle. (Biochem. Ztschr. **51**. 443—62. 21/6. [14/5.] Lund. Med.-chem. Inst.) RIESSER.

Mineralogische und geologische Chemie.

H. Laubmann, *Über Pseudomorphosen von Quarz nach Kalkspat aus den Flußspatgängen am Wölsenberg in der Oberpfalz.* Es wurden skalenoedrische und fast würfelförmige, rhomboedrische Formen beobachtet. Erstere sind zweifellos auf Kalkspat zurückzuführen, letztere könnten möglicherweise auch von Flußspat herrühren. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1913**. 353—56. 15/6. München.) ETZOLD.

W. Wetzel, *Untersuchungen über das Verhältnis von Chalcedon und Quarzin zu Quarz.* Nachdem Vf. die Unterschiede angeführt und besprochen hat, welche zu der Annahme geführt haben, es lägen drei Modifikationen der Kieselsäure vor, sucht er die Hauptunterschiede unter der Annahme einer einzigen Modifikation zu erklären. Besonders beweisend ist ihm, daß der Chalcedon während der Temperatursteigerung dieselbe Abnahme der Doppelbrechung zeigt wie der Quarz. Die geringere Lichtbrechung des Chalcedons und Quarzins gegenüber der des Quarzes erklärt sich aus deren Verunreinigung mit Opal. Was die Doppelbrechung anlangt, so mögen die niedrigen Interferenzfarben des Chalcedons durch den feinen Sphärolithfaserbau erklärlich sein, während die starke Doppelbrechung des Quarzins vielleicht durch Spannungen bedingt wird. Unerklärt bleibt vorläufig noch die Verschiedenheit der Faserrichtungen in diesen Quarzvarietäten. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1913**. 356—66. 15/6. Kiel.) ETZOLD.

J. Soellner, *Über Leucitnephelintinguaitporphyr aus dem Kaiserstuhl.* Das beschriebene, bisher nur als Block gefundene, wahrscheinlich in geringer Ausdehnung gangartig auftretende Gestein ist von Bedeutung, weil der Leucit noch fast völlig

unzersetzt u. in allen bisher untersuchten Leucittinguaiten immer nur als Pseudoleucit erhalten ist. Das Gestein führt Einsprenglinge von Leucit, Nephelin, Hauyn, Ägirinaugit, Melanit und akzessorisch Melilith in einer holokrystallinen Grundmasse, die sich im wesentlichen aus Leucit, Hauyn, Ägirinaugit bis Ägirin, Nephelin und Sanidin aufbaut. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1913**. 367—72. 15/6. Freiburg i. Br.) ETZOLD.

J. Durand, *Fossile Muscheln als Einschlüsse in durchsichtigen oligocänen Gipskrystallen von Narbonne.* In Mergeln finden sich isolierte, vollkommen durchsichtige Gipskrystalle, welche zahlreiche Gastropodengehäuse (Potamides) enthalten. Beim Spalten stellt sich heraus, daß die Gehäuse entweder leer oder mit Mergel oder einer wss. Fl. oder endlich auch mit Gips erfüllt sind. In letzterem Falle scheint von dem Gehäuse nur noch das Chitinhäutchen vorhanden zu sein. (C. r. d. l'Acad. des sciences **156**. 1841—42. [16/6.*].) ETZOLD.

Analytische Chemie.

Casimir Strzyzowski, *Über Mikrofiltration mittels der Zentrifugalkraft.* (Vgl. Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. **50**. 497; C. **1912**. II. 1250.) Der Vf. hat versucht, bei der Mikrofiltration den Luftdruck durch den Zentrifugaldruck zu ersetzen. Die nötige Apparatur besteht aus *Glastrichtern* (Fig. 5), die bei *A* etwas verengt sind und vor dem Gebrauch oberhalb dieser Verengung mit etwas gereinigtem Asbest beschickt werden. Man bringt dann das Trichterröhrchen in ein Zentrifugiersedimentglas oder bei sehr kleinen Volummengen zuvor in ein enges Glasröhrchen. Nun wird der Trichter mit der zu filtrierenden Fl. beschickt u. bei mäßiger Anfangsgeschwindigkeit der Zentrifuge schließlich bei 2000 Touren mehrere Minuten geschleudert. Die mitgeteilten Resultate beweisen, daß die Verluste bei der zentrifugalen Mikrofiltration nur sehr gering sind, und daß selbst Flüssigkeitsmengen von etwa 0,005 ccm sauber abfiltriert werden können. Die Trichter werden von FRANZ HUGERSHOFF in Leipzig hergestellt. (Österr. Chem.-Ztg. [2] **16**. 123—24. 1/5. Univ.-Lab. f. physiol. u. gerichtl. Chem. Lausanne.) JUNG.

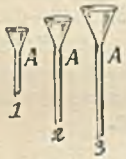


Fig. 5.

Herm. Thiele, *Zur calorimetrischen Heizwertbestimmung.* Der Vf. bespricht die Heizwertbest. im HEMPELschen Calorimeter unter besonderer Berücksichtigung der Fehlerquellen, die bei der Probenahme, dem Versand der Proben und bei der Heizwertbest. selbst zu beachten sind. (Ztschr. f. angew. Ch. **26**. 370—75. 20/6. [20/4.].) JUNG.

P. Lebeau und **A. Damiens**, *Über die Bestimmung der Acetylen- und Äthylenkohlenwasserstoffe in den Gemischen gasförmiger Kohlenwasserstoffe.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] **13**. 560—63. 5/6. — C. **1913**. I. 1229.) DÜSTERBEHN.

Ernst Crato, *Säure und Base als Äußerungen der Elektronenintensitäten.* Vf. begründet seine bereits früher in seinem Lehrbuch der Maßanalyse geäußerte Ansicht, wonach die *H-Ionen nicht die Träger der S., die OH-Ionen nicht die Träger der Base sein könnten*, ausführlich unter Zugrundelegung der zur Zeit vorherrschenden Anschauungen und kommt dabei zu nachstehenden Schlußfolgerungen. Die H-Ionen-Säuretheorie gibt wohl bei den starken SS. und Basen scheinbar richtige

Resultate, versagt aber bei schwachen SS. Die „Säure" ist aus diesem Grunde, wie aus anderen Gründen, nicht als eine chemische Eigenschaft des H-Ions, sondern als eine physikalische Eigenschaft aller Anionen aufzufassen, am wahrscheinlichsten als Intensitätsäußerung aller Elektronen der Anionen und „Base" als Intensitätsäußerung aller Elektronen der Kationen. Die Intensitäten, die vom Grundstoffe abhängig sind und die Dissoziation bewirken, sind zugleich die treibenden Kräfte im Chemismus der Ionen, der sich auf elektrodynamischer Basis abspielt.

Die Begriffe „Säure und Base" im Gegensatz zu „Salz" lassen sich, streng genommen, nicht aufrecht erhalten; es gibt nur aus positiven u. negativen Ionen, mit stets gleichviel positiven u. negativen Elektronen, bestehende Salze. Gleichen sich die Intensitäten der polaren Elektronen eines Salzes aus, so ist das Salz absolut neutral (H_2O, NaCl); überwiegt eine Intensität, so äußert sich der Überschuß negativer Intensität als S., der Überschuß positiver Intensität als Base. S. und Base im bisherigen engeren Sinne sind die bei der Dissoziation zur vollen Geltung gelangenden Spannungsdifferenzen der polaren Elektronen eines Salzes.

Die Spannungsdifferenz äußert sich: 1. als rein physikalischer Reiz (Geschmack, Katalyse), 2. als elektrochemische Triebkraft, indem das stärkere Ion behufs Ausgleichs der Intensität mit einem gleichstarken Ion in Beziehung zu treten sucht.

Die *Indicatorentheorie* läßt sich überhaupt nicht, die Theorie der Hydrolyse nur für solche Stoffe aufrechterhalten, die eine schwerer als W. dissoziierende Verb. zu bilden vermögen, also nicht für Na_2CO_3 oder NH_4Cl. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **23**. 331—55. [15/4.] Straßburg i. E.) DÜSTERBEHN.

A. Dejeanne, *Methode zur gewichtsanalytischen Bestimmung der Kohlensäure.* Das Prinzip der Methode besteht darin, die CO_2 durch $Ba(OH)_2$, $Sr(OH)_2$ oder $Ca(OH)_2$ unl. zu machen, den Erdalkaliüberschuß vor dem Abfiltrieren des Carbonatnd. in ein gegen die CO_2 der Atmosphäre beständiges, l. Salz überzuführen und in einem aliquoten Teil der filtrierten Lsg. das Ba als Sulfat, bezw. das Sr als Carbonat oder das Ca als Oxalat zu bestimmen, um aus der Differenz die durch die CO_2 in Anspruch genommene Erdalkalimenge und damit die CO_2-Menge zu erfahren. Zur Überführung des Erdalkaliüberschusses in ein gegen CO_2 beständiges, l. Salz ist $MgCl_2$ am geeignetsten, denn die Rk.:

$$MgCl_2 + Ba(OH)_2 = BaCl_2 + Mg(OH)_2$$

ist eine vollständige, ferner wird das System $BaCO_3 + MgCl_2$ unter den vom Vf. gewählten Versuchsbedingungen nicht geändert, und endlich läßt sich das Ba in einer Fl., in welcher $MgCl_2$ oder $MgSO_4$ vorherrscht, vollständig als $BaSO_4$ niederschlagen und bestimmen.

Verwendet wird eine 16%ige Lsg. von $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ und eine 4%ige Lsg. von $Ba(OH)_2$. Man verfährt, speziell bei der Best. der CO_2 in gärenden Fll., wie folgt. Man bringt in einen 150-ccm-Meßkolben (V) 10 ccm (v) der $MgCl_2$-Lsg., läßt nach beendigter CO_2-Absorption, die in einem besonderen, unten mit einem Ablaufhahn versehenen Absorptionsgefäß vorgenommen wurde, diese Fl. ganz oder teilweise samt dem in ihr suspendierten Carbonatnd. in den Kolben einlaufen, mischt die Fll. durch kreisende Bewegung und füllt das Volumen durch ausgekochtes, dest. W. aus einer Bürette (v') auf 150 ccm auf. Das Volumen der in den Meßkolben eingeführten Absorptionsflüssigkeit (Barytwasser im vorliegenden Falle) beträgt also $V - (v + v')$. Man filtriert und bestimmt in 15 ccm des klaren Filtrats das Ba in üblicher Weise als $BaSO_4$.

Wenn N das Gewicht der für $\frac{V - (v + v')}{10}$ ccm der 4%ig. $Ba(OH)_2$-Lsg. gefundenen $BaSO_4$-Menge in mg ist, so berechnet sich der Titer (t) der $Ba(OH)_2$-Lsg.

nach der CO_2-Absorption zu $\frac{N \times 10}{V-(v+v')} \times 0{,}7321$. Wenn T der ursprüngliche Titer der $Ba(OH)_2$-Lsg., u. V' das zur CO_2-Absorption verwendete, genaue Volumen der letzteren (höchstens 50 ccm) ist, so ergibt sich das Gewicht der absorbierten CO_2 zu $T - t \times V' \times 0{,}2567$. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **13**. 556—60. 5/6.)
DÜSTERBEHN.

H. Reckleben, *Über den Nachweis des Kaliums mit Weinsäure.* Gegen die Vorschrift von WINKLER (Ztschr. f. angew. Ch. **26**. 208; C. **1913**. I. 1840) hat der Vf. insofern Bedenken, als bei nicht richtiger Einhaltung der Konzentrationen das Kaliumhydrotartrat gelöst oder infolge ungel. bleibender Weinsäure trotz Abwesenheit von Kaliumionen eine positive Rk. vorgetäuscht werden kann. Zum *Nachweis von Kalium* empfiehlt der Vf., zu der zu prüfenden Fl. bei Zimmertemp. eine ziemlich konz. Lsg. von Natriumhydrotartrat hinzuzufügen. Bei Anwendung eines Gemisches von Weinsäure mit Natriumacetat darf wohl Weinsäure, nicht aber Acetat im Überschuß genommen werden. Erfolgt beim Reiben der Wandungen mit einem Glasstab keine Krystallisation, so reibt man einen Tropfen auf dem Uhrglase mit einem Tropfen einer ca. 10%ig. Kaliumsalzlsg. bis zur Krystallisation zusammen und impft dann mit dem Glasstab die Untersuchungsflüssigkeit. (Ztschr. f. angew. Ch. **26**. 375—76. 20/6. [30/5.] Lab. f. angew. Chem. Univ. Leipzig.) JUNG.

F. Bourion und **A. Deshayes**, *Über die quantitative Trennung des Eisens und Chroms.* (Vgl. BOURION, C. r. d. l'Acad. des sciences **154**. 1229; C. **1912**. II. 62.) Die l. c. beschriebene Methode läßt sich zur Trennung von Fe und Cr nicht verwenden, weil das im Schiffchen verbleibende $CrCl_3$ stets eine beträchtliche Menge von $FeCl_3$ zurückhält. Behandelt man ein solches, ohne besondere Vorsichtsmaßregeln gewonnenes Gemisch von $CrCl_3$ und $FeCl_3$ mit W. oder einem organischen Lösungsmittel, so geht mit dem $FeCl_3$ auch stets eine gewisse Menge von $CrCl_3$ in Lsg. Es gelingt jedoch, die beiden Chloride durch W. zu trennen, wenn man das Gemisch der beiden Oxyde bei allmählicher Temperatursteigerung von 200 auf 650° mit einem langsamen Chlorstrom (5—15 Blasen pro Minute), welcher bei 30 bis 40° mit S_2Cl_2-Dämpfen beladen worden ist, behandelt. Man erhält genaue Resultate, wenn der Chromgehalt 30% nicht übersteigt, anderenfalls wird zu wenig Chrom gefunden. Um auch in den Fällen, wo der Chromgehalt 30% übersteigt, genaue Resultate zu erhalten, mischt man die Oxyde mit dem gleichen Volumen Ammoniumsulfat und erhitzt die M. zuerst in reinem Chlor, wobei das Ammoniumsulfat schm., sich zers. und durch die eintretende Gasentw. (das NH_3 reagiert mit dem Cl unter B. von HCl und N) die M. porös macht. Man erhitzt diese M. sodann in der oben angegebenen vorsichtigen Weise mit dem Chlor-S_2Cl_2-Gemisch in 3—4 Stdn. allmählich von 500 auf 650° und trennt die beiden Chloride durch W.

Man wendet zur Analyse 0,3 g, bei chromarmen Oxyden 0,4—0,5 g Oxydgemisch an, breitet diese Menge zu einer 5—6 cm langen Schicht aus und erhitzt die Röhre an dieser Stelle in einer Länge von 10 cm. Bei eisenarmen Proben ist das aus der $FeCl_3$-Lsg. durch NH_3 gefällte Oxyd durch HF von einer geringen Menge SiO_2 zu befreien. (C. r. d. l'Acad. des sciences **156**. 1769—71. [9/6.*].)
DÜSTERBEHN.

M. Huybrechts und **N. Joassart**, *Bestimmung des Mangans in den Schmelzen und im Stahl nach dem Verfahren von G. von Knorre.* Folgendes Verf. ist zu empfehlen: Man versetzt 4 g Material mit 50 ccm k. W. und 44 ccm $^7/_1$-n. HNO_3, erwärmt 20—30 Min. auf dem Wasserbade, verd. mit 250 ccm k. W., kocht 15 bis 20 Min. lang mit 50 ccm einer 8%ig. NH_4-Persulfatlsg., versetzt nochmals mit 50 ccm 8%ig. NH_4-Persulfatlsg. und 50 ccm 8%ig. Na_2CO_3-Lsg., kocht wiederum

20 Min. lang, filtriert das ausgeschiedene MnO_2 ab, löst den Nd., ohne ihn auszuwaschen, in HCl + H_2O_2, erhitzt die Lsg. zum Sieden und bestimmt das Mn in der resultierenden Lsg. titrimetrisch nach dem Verf. von GUYARD und VOLHARD. (Bull. Soc. Chim. Belgique **27**. 130—37. April.) HENLE.

Charles Groffier, *Über den Nachweis des Quecksilbers in sogenanntem „cyanisiertem" Holz.* Man verfährt in der von FRESENIUS u. BABO angegebenen Weise, behandelt aber den durch H_2S erzeugten Nd. nach Entfernung der Chloride durch Waschen mit sd. W. zunächst mit sd. 60%ig. HNO_3, wodurch die im Nd. enthaltenen organischen, teerartigen Stoffe entfernt werden. Erst dann löst man den Nd. in Königswasser und bestimmt das Hg in der gebräuchlichen Weise. (Bull. Soc. Chim. Belgique **27**. 137—38. April.) HENLE.

H. Burchartz, *Die Prüfung von Kunststeinplatten (Schrittwegplatten) und deren Eigenschaften.* Die Ergebnisse der Unters. der in den Jahren 1904—1912 geprüften Kunststeinplatten werden tabellarisch geordnet gegeben u. näher besprochen unter besonderer Berücksichtigung der seitens der Stadt Berlin über die Beschaffenheit derartiger Platten aufgestellten technischen Vorschriften. Die Unters. erstreckte sich auf die Feststellung der Biege- und Stoßfestigkeit, sowie der Abnutzbarkeit, neben Best. des Gewichtes, der D., Wasseraufnahme u. a. (Mitt. K. Materialprüfgs.-Amt Groß-Lichterfelde West **31**. 117—54. Abt. 2. [Baumaterialprüfung].) RÜHLE.

A. Bellet, *Neue Methode zur Bestimmung der Milchsäure.* Die Best. der Milchsäure in komplexen organischen Fll. hat 3 Schwierigkeiten zu überwinden, nämlich die rasche und vollständige Abscheidung der Eiweißstoffe, die rasche und vollständige Extraktion der Milchsäure durch Ä. und die eigentliche Best. der S. selbst. — Die Fällung der Eiweißstoffe erfolgt am besten mit Hilfe des Reagenses von PATEIN und DUFAU. — Zur Extraktion der Milchsäure aus der eiweißfreien Lsg. neutralisiert man letztere mit NaOH, dampft die Fl. zur Sirupkonsistenz ein, setzt 1—2 ccm 20%ig. H_2SO_4 zu, mischt das Ganze mit etwas wasserfreiem Natriumsulfat und trockenem Quarzsand, packt die M. in eine Filtrierpapierhülse und extrahiert letztere in einem Soxhletapp. 3 Stdn. lang mit Ä. Um eine vollständige Extraktion zu erreichen, hat Vf. den Soxhletapp. dadurch abgeändert, daß er den Boden der Soxhletröhre durchbohrte und die Ablaufröhre mit einem Hahn versah, um das Ablaufen des Ä. nach Wunsch regulieren zu können (Figur im Original). Durch das tropfenweise Zurückfließen des Ä. auf die zu extrahierende M. wird in weniger als 3 Stdn. eine 99—100%ig. Extraktion der Milchsäure ermöglicht. Außer Milchsäure werden hierbei auch etwa vorhandene andere SS., wie β-Oxybuttersäure, Bernsteinsäure, Oxalsäure etc., extrahiert.

Die Best. der Milchsäure in diesem Säuregemisch erfolgt in der Weise, daß man dieses Gemisch der Oxydation durch 1,5%ig. $KMnO_4$-Lsg. in Ggw. von H_2SO_4 unterwirft, wobei die Milchsäure zu Acetaldehyd oxydiert wird. Der Acetaldehyd wird in dem Maße seiner B. in eine alkal. Silberlsg. geleitet, wobei letztere im Sinne der Gleichung: $Ag_2O + CH_3CHO = 2Ag + CH_3COOH$ reduziert wird. Bernsteinsäure wird durch die 1,5%ig. $KMnO_4$-Lsg. nicht angegriffen, β-Oxybuttersäure zu Aceton, Oxalsäure zu CO_2 oxydiert, so daß von diesen Oxydationsprodd. nur dasjenige der Milchsäure, d. i. Acetaldehyd, mit der alkal. Silberlsg. zu reagieren vermag. Als alkal. Silberlsg. wird eine Lsg. von 15 g $AgNO_3$, 150 g NH_3, 100 g Natronlauge und W. ad 500 ccm verwendet.

Der bei der Best. benutzte App. (Figur im Original) besteht aus einem 500 ccm-Kolben, der durch einen dreifach durchbohrten Gummistopfen verschlossen ist. Die eine Durchbohrung trägt ein bis auf den Boden des Kolbens reichendes Luft-

zuführungsrohr, die andere eine mit der $KMnO_4$-Lsg. beschickte Bürette, die dritte eine Verbindungsröhre. Letztere verbindet den Kolben mit einem vertikal absteigenden Kühler, der in einen mit der erwähnten Silberlsg. beschickten Zylinder endigt. An letzteren schließt sich ein zweiter derartiger Zylinder an, welcher ebenfalls einen Rückflußkühler trägt. Letzterer steht mit einer Luftpumpe in Verbindung. — In den erwähnten Kolben bringt man das durch die Ätherextraktion erhaltene Säuregemisch, verdünnt dasselbe mit W. auf 200 ccm, säuert es mit H_2SO_4 stark an und erhitzt es zum Sieden. Hierauf läßt man tropfenweise die $KMnO_4$-Lsg. derart zufließen, daß erst dann der nächste Tropfen zugefügt wird, wenn die rosa Färbung der Fl. wieder verschwunden ist. Sobald die rosa Färbung bestehen bleibt, schließt man die Bürette, unterbricht das Sieden und saugt 2 bis 3 Minuten Luft durch den App. Man stellt sodann die Pumpe ab, wäscht die beiden Kühler mit etwas W. nach, filtriert nach 30 Minuten den Inhalt der beiden Zylinder durch zwei Lagen von Glaswolle und Asbest, wäscht nach und bestimmt das nicht reduzierte Ag nach CARPENTIER-VOLHARD. — Auf die angegebene Weise läßt sich die Milchsäure nicht nur in vergorenen Fll., sondern auch in Blut, Harn und den anderen Ausscheidungsprodd. des Körpers mit großer Genauigkeit bestimmen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **13.** 565—72. 5/6. Paris. Lab. f. physiolog. Chem. d. École sup. de Pharm.) DÜSTERBEHN.

H. T. B. Rasmussen, *Über das Verhalten einiger Zuckerarten gegen Diphenylamin und Salzsäure.* (Vgl. A. JOLLES, Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **19.** 477; C. **1910.** I. 482.) 1 ccm der Lsg. von *Glucose*, *Galaktose*, *Mannose*, *Fructose*, *Sorbose*, *Rohrzucker*, *Milchzucker*, *Maltose*, *Arabinose* und *Xylose* wurde mit 16—20 Tropfen einer 10%ig. alkoh. Diphenylaminlsg. oder einigen Krystallen festen Diphenylamins und darauf mit 1 ccm rauchender HCl versetzt und bis Eintritt des Farbentones gekocht; nach dem Erkalten wurde die Fl. mit Ä. ausgeschüttelt, wodurch die ausgeschiedenen Krystalle gelöst wurden, und die Fl. eine klare, blaue Farbe erhielt, während die Ätherschicht sich bei Verwendung ziemlich konz. Zuckerlsgg. infolge B. von Furfurol mehr oder weniger grünlich färbte. Es ergab sich, daß alle Hexosen sich mit Diphenylamin und HCl mehr oder weniger stark blau färben, und zwar die Ketosen schneller und stärker als die Aldosen. — Die Rk. ist für den Nachweis von Fructose im Harn brauchbar, dagegen für den Nachweis von Fructose oder Rohrzucker in Ggw. mehrerer Zuckerarten nicht verwendbar. — *Furfurol* gibt mit Diphenylamin und HCl in der Kälte eine braune Färbung, beim Erwärmen sofort eine rotbraune, weiterhin eine nahezu schwarze Färbung; nach dem Ausschütteln mit Ä. war die Fl. stark grün gefärbt. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **23.** 379—82. [4/6.] Kopenhagen. Pharm. Lehranstalt.) DÜSTERBEHN.

W. D. Kooper, *Die verschiedenen Untersuchungsmethoden zur Fettbestimmung in Käse, nebst Beobachtungen bei vergleichenden Fettbestimmungen nach den volumetrischen Verfahren und nach der Gewichtsanalyse.* Besprechung der verschiedenen gewichtsanalytischen Verff., von denen das von RATZLAFF (Milch-Ztg. **32.** 65; C. **1903.** I. 605) abgeänderte BONDZYNSKIsche Verf. zurzeit wohl das genaueste und meist angewendete ist (vgl. auch WEIGMANN, Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **24.** 131; C. **1912.** II. 946), u. der volumetrischen Verff. Bei vergleichenden Fettbestst. nach dem BONDZYNSKI-RATZLAFFschen Verf. einerseits u. dem KOOPERschen Verf. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt **41.** 753; C. **1913.** I. 466) u. dem Neusalverf. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt **41.** 763; C. **1913.** I. 467) andererseits wurden gute Ergebnisse erhalten, da bei dem ersten Verf. der größte Unterschied nur +0,54%, beim zweiten sogar nur +0,38% war. Als Ergebnis der angestellten Unterss. ergibt sich, daß nach dem Verf. von BONDZYNSKI-RATZLAFF höhere Werte

erhalten werden, als nach den volumetrischen Verff. von BURSTERT und von HAMMERSCHMIDT (Milchwirtschaftl. Zentralblatt **41**. 757; C. **1913**. I. 467), sowie von WENDLER (l. c.) u. von KOOPER (l. c.). Den Grund hierfür sieht Vf. in dem Übergang von in dem Käsefett enthaltenen Umsetzungsprodd. (z. B. freien Fettsäuren) in die bei der Gewichtsanalyse verwendeten Lösungsmittel und damit in das zur Wägung gelangende Fett, während bei den volumetrischen Verff. solche Stoffe in die Säure- oder Neusallsg. übergehen und damit der Messung entzogen werden. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt **42**. 353—68. 15/6. Chem. Lab. von Dr. N. GERBERS Co. m. b. H.) RÜHLE.

Munemichi Tamura, *Prüfung der Kumagawa-Sutoschen Fettbestimmungsmethode hinsichtlich der Oxydation von Fettsäuren und unverseifbaren Substanzen im Verlauf des Verfahrens.* Die systematische Prüfung der Fehlerquellen, welche im Verlauf der von KUMAGAWA und SUTO (Biochem. Ztschr. **8**. 212; C. **1908**. I. 1494) angegebenen Fettbestimmungsmethode durch Oxydation ungesättigter Fettsäuren oder unverseifbarer Substanzen eintreten könnten, führt zu folgenden Ergebnissen: Bei der Verseifung tierischen Materials im sd. Wasserbade mit bedeckender Glasglocke tritt keine Änderung des Gewichts und der Jodzahl der Fettsäuren auf. Es hat sich herausgestellt, daß weder Gewicht, noch Jodzahl der Fettsäuren beeinflußt werden, gleichviel ob man den als Lösungsmittel dienenden PAe. mit O, Luft, H_2 oder CO_2 austreibt. Der Dampf des PAe. scheint hierbei die Oxydation zu verhindern. Die freie Verdunstung des PAe. nach den Angaben von KUMAGAWA-SUTO kann also keinen Fehler bedingen. Dagegen kann bei der Trocknung des Fettsäurerückstandes bei 50° unter Luftzutritt ein Verlust durch Oxydation eintreten, der eine Trocknung im Vakuum empfehlenswert macht. Bei kurzer Dauer des Trocknens, 1—2 Stunden nach der Vorschrift des Verf., ist der Verlust beim Trocknen an der Luft indessen so minimal, daß er praktisch vernachlässigt werden kann.

Die unverseifbaren Substanzen erleiden zwar beim Abdunsten des Lösungsmittels unter Luftzutritt ebenfalls keine Veränderung, gegen das Trocknen bei höherer Temp. an der Luft sind sie indessen sehr empfindlich, und ihr Gewicht nimmt dabei stark ab. Das von KUMAGAWA und SUTO ursprünglich angegebene Verf. der Trennung unverseifbarer Substanzen von den Fettsäuren soll daher verbessert werden. (Biochem. Ztschr. **51**. 463—83. 21/6. [19/5.] Tokio. Med.-chem. Inst. d. Univ.) RIESSER.

G. Fromme, *Über die Bestimmung der Chinaalkaloide in Chinarinde.* Vf. stimmt mit GAZE (Apoth.-Ztg. **28**. 144; C. **1913**. I. 1236) darin überein, daß die im D. A.-B. 5 enthaltene Vorschrift in das Arzneibuch nicht hätte aufgenommen werden dürfen, ist aber der Ansicht, daß die Vorschrift von GAZE zu viel Zeit zu ihrer Ausführung erfordert und vor allem keine zuverlässigen Resultate liefert. (Apoth.-Ztg. **28**. 444—45. 18/6. Halle a. S.) DÜSTERBEHN.

J. Marcusson, *Bestimmung von Benzolkohlenwasserstoffen in Terpentinölersatzmitteln.* Die wichtigsten Ersatzmittel des Terpentinöls hat Vf. früher (Chem.-Ztg. **33**. 966; C. **1909**. II. 1386) besprochen. Das zur Best. von Bzn., im Gemisch mit Terpentinöl, ausgearbeitete Verf. (Chem.-Ztg. **36**. 413; C. **1912**. I. 1865) gestattet auch, *Benzolkohlenwasserstoffe* im Gemisch mit Terpentinöl annähernd quantitativ zu bestimmen; aus der dabei erhaltenen salpetersauren Lsg. scheiden sich bei nachfolgendem Erwärmen mit W. die KW-stoffe des Bzl. als in W. unl. Nitroverbb. ab, während Terpentinöl fast völlig in in W. l. Verbb. übergeführt wird. Da erhebliche Mengen von unl. Nitrokörpern in Frage kommen, läßt sich ihre Best. auf volumetrischem

Wege durchführen. Es werden 10 ccm des zu prüfenden Öles unter Verwendung des von MARCUSSON u. WINTERFELD verbesserten ROTHEschen App. (Chem.-Ztg. **33**. 987; C. **1909**. II. 1388) innerhalb $^1/_2$ Stde. in 300 ccm, auf —10° gekühlte, rauchende HNO_3 (D. 1,52) eingetragen. Danach läßt man $^1/_4$ Stde. stehen u. füllt dann 75—80 ccm gekühlte konz., nicht rauchende HNO_3 (D. 1,4) nach; ist eine ölige Abscheidung nicht bemerkbar, so ist die Probe frei von Bzn. Zur Prüfung auf KW-stoffe gießt man nun die Lsg. in einen mit 150 ccm W. beschickten $^1/_2$-Literkolben, dessen Hals eine 10 ccm umfassende Teilung besitzt, und erwärmt $^1/_4$ Stde. im sd. Wasserbade. Haben sich nach längerem Stehen bei gewöhnlicher Temp. schwere, rotbraune Öltropfen abgeschieden, so waren KW-stoffe zugegen; sie werden durch Zusatz von H_2SO_4 (D. 1,6) in den Hals des Kolbens gedrängt, u. ihr Volumen wird abgelesen, das ohne weiteres ein Maß für den Gehalt der Probe an Benzolkohlenwasserstoffen bietet. Wegen einiger Einzelheiten vgl. Original. (Mitt. K. Materialprüfgs.-Amt Groß-Lichterfelde West **31**. 155—57. Abt. 6. [Ölprüfung].) RÜHLE.

D. Holde, *Beziehungen zwischen den Temperaturen der Dämpfe und der siedenden Flüssigkeit bei Kohlenwasserstoffgemischen.* (Petroleum **8**. 1186—87. — C. **1913**. I. 1730.) JUNG.

D. Holde, *Unterscheidung von Leuchtpetroleum und sogenanntem Lackbenzin (Terpentinölersatz) durch eine vereinfachte Destillations- und Löslichkeitsprobe.* (Petroleum **8**. 1187—89. — C. **1913**. II. 93.) JUNG.

A. J. J. Vandevelde, *Über die Bestimmung der Phenole im Steinkohlenteeröl.* Man versetzt 250 g Öl mit 500 ccm H_2O und so viel H_2SO_4, daß die Fl. sauer reagiert, fügt 100 ccm Bzl. hinzu, läßt 24 Stdn. stehen, hebt die obere Schicht ab, destilliert, schüttelt die bis 240° übergehenden Anteile dreimal mit 10%ig. NaOH aus, vereinigt die alkal. Lsgg., säuert mit H_2SO_4 an und liest das Volumen der abgeschiedenen Phenole ab. (Bull. Soc. Chim. Belgique **27**. 128—29. April. Gent.) HENLE.

Technische Chemie.

Hartwig Klut, *Der heutige Stand der Wasserreinigung und der Abwässerbeseitigung.* Eine Besprechung der Reinigung des W. für Trink- und technische Zwecke. (Die Naturwissenschaften **1**. 453—56. 9/5. Berlin.) FÖRSTER.

Felix Reuthe, *Die Bedeutung von Natriumperborat für Medizin und Technik.* Beschreibung seiner Darstellungsarten, seiner Verwendung in modernen Waschmitteln, als Desinfektionsmittel, zu Sauerstoffbädern etc. (Ztschr. Allg. Österr. Apoth.-Ver. **51**. 296—97. 14/6.) FÖRSTER.

J. Reichel, *Über die Gewinnung von Ammoniumsulfat mit Hilfe des in den Kokereigasen enthaltenen Schwefels.* Mitteilungen aus der Kokereikommission. Es werden die Verff. von BURKHEISER und von FELD besprochen und einer Kritik unterzogen. Die Vorteile des BURKHEISERschen Verf. sind: 1. Die Ammoniaksalzgewinnung läßt sich bei schwefelreichen Kohlen ohne Einführung fremder Schwefelsäure durch die Umwandlung des im Gase enthaltenen Schwefelwasserstoffs durchführen. 2. Der Cyanstickstoff läßt sich in wertvolleren Ammoniakstickstoff umsetzen, wodurch eine Erhöhung der Ammoniakausbeute erzielt wird. 3. Verwendung der Kokereigase zu Leucht-, Heiz- und Kraftzwecken. 4. Wegfall der B. von

schwefliger S., weil die unter den Öfen zur Verbrennung gelangenden Gase frei von Schwefelwasserstoff sind. 5. Erhöhung der Lebensdauer der App., weil keine SS. verwendet werden. — Die Vorteile des FELDschen Verf. sind: 1. Die Gewinnung von schwefelsaurem Ammonium läßt sich bei schwefelreichen Kohlen ohne Einführung fremder Schwefelsäure bis auf etwa 80% durchführen. 2. Verringerte B. von schwefliger S., weil das unter den Öfen zur Verbrennung gelangende Gas ärmer an Schwefelwasserstoff ist. (Stahl u. Eisen **33**. 982—87. 12/6. 1028—31. 19/6. Friedenshütte.) BLOCH.

A. Berge, *Schmelz- oder Fayenceglasuren.* Es wird die Zus. und Darst. von *Schmelz- oder Fayenceglasuren* besprochen und einige besonders brauchbare Glasurversätze mit den zugehörigen Segerformeln genannt. (Sprechsaal **46**. 383—85. 19/6. Lab. der keram. Fachschule Bunzlau.) JUNG.

C. Chappell und **M. Levin**, *Über die spezifische Wärme kaltbearbeiteter Metalle.* Vff. untersuchten *Thomasflußeisen* (mit 0,07 u. mit 0,11% C), Stahl (mit 0,52% C), sowie *Phosphorbronze.* Die spezifische Wärme ist von dem Grade der Kaltbearbeitung abhängig durch nachträgliches Ausglühen wird die spezifische Wärme nicht geändert. (Ferrum, Neue Folge der „Metallurgie" **10**. 271—73. 8/6. Aachen. Eisenhüttenmänn. Inst. d. Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

Hermann Schottky, *Über eine thermometrisch nachweisbare Anlaßwirkung abgeschreckten Stahles bei 100°.* Wenn man abgeschreckte Stahlproben von 50 g indirekt durch Wasserdampf erhitzt, beobachtet man ein schnelles Ansteigen der Temp. um einige Zehntelgrad über die Dampftemp. hinaus u. ein darauf folgendes langsames Fallen. Eine ausgeglühte Probe sinkt viel schneller auf die Dampftemp. als eine abgeschreckte. Der Effekt wächst etwas mit der Abschrecktemp.; er nimmt mit dem C-Gehalt von 0 bis ca. 1,2% C zu u. fällt dann wieder. Die BRINELLsche Härteprobe ließ eine geringe Zunahme der Härte nach dem Erwärmen der abgeschreckten Probe auf 100° erkennen. (Ferrum, Neue Folge der „Metallurgie" **10**. 274—75. 8/6. Aachen. Eisenhüttenmänn. Inst. d. Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

Léon Guillet, *Über die Umwandlungspunkte und die Struktur der Nickelchromstahle.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 411; **139**. 426; C. **1903**. II. 774; **1904**. II. 922.) Die metallographische Unters. der Nickelchromstahle ergab folgendes. Bei gleichem Kohlenstoff- und Chromgehalt zeigt ein nickelhaltiger Perlitstahl eine größere Neigung zur eutektoiden Struktur; so besitzt ein Stahl mit 0,25% C, 2,40% Ni und 0,66% Cr das Aussehen eines gewöhnlichen Stahles mit 0,75% Kohlenstoffgehalt, während ein Stahl mit 0,30% C und 0,78% Cr wie ein gewöhnlicher Stahl mit 0,35% Kohlenstoffgehalt aussieht. Andererseits zeigen diese Resultate, daß ein Zusatz von Cr zu einem Nickelstahl, je nach dem Ni- und C-Gehalt desselben, ganz verschieden wirkt. Während ein Zusatz von ca. 0,60% Cr die Umwandlungspunkte der Stahle mit 2,5—3,4% Ni und 0,08—0,25% C nicht erniedrigt, ruft ein Zusatz von 1,2% Cr eine deutliche Änderung in der Lage der Umwandlungspunkte bei Stahlen mit 4—6,25% Ni hervor, indem die Hysteresis erheblich zunimmt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **156**. 1774—76. [9/6.*].) DÜSTERBEHN.

E. Heyn und **O. Bauer**, *Über den Einfluß der Gießhitze und der Abkühlungsgeschwindigkeit nach dem Guß auf das mechanische Verhalten von Kupfer-Zinn-Legierungen.* Das Probematerial waren 4 Metallstreifen (Zaine, rund 95% Cu, 4% Sn und 1% Zn enthaltend), von denen 2 spröde und 2 zähe waren. Beide Paare bestanden aus einem gegossenen Streifen (etwa 7 mm dick, 50 und 57 mm

breit) und einem gewalzten Streifen (etwa 4,5 und 5 mm dick, 52 u. 53 mm breit); die spröden Zaine waren 395 und 455 mm lang, die zähen 177 und 180 mm. Es sollte die Ursache der Sprödigkeit festgestellt werden, um in Zukunft diesen Fehler der Zaine u. der daraus geprägten Münzen, soweit möglich, vermeiden zu können. Die Gefügeunters. ergab, daß die spröden Zaine entweder zu hohe Gießhitze besessen hatten oder in zu heiße Formen gegossen worden waren; in beiden Fällen wurde die Geschwindigkeit der Abkühlung verlangsamt (reichliches Auftreten von Poren und oxydischen Fäden infolge Aufnahme von O). Die zähen Zaine haben schnellere Abkühlung nach dem Gusse durchgemacht. (Mitt. K. Materialprüfgs.-Amt Groß-Lichterfelde West. **31**. 158—64. Abt. 4. [Metallographie].) RÜHLE.

O. Mohr, *Gärungsgewerbe.* Bericht über Fortschritte im Jahre 1912. (Ztschr. f. angew. Ch. **26**. 305—13. 30/5. [15/4.].) BLOCH.

Gustav Ulrich, *Über die Entwicklung der Textilchemie in den letzten Jahren.* Auszug aus einem im Verein österreichischer Chemiker gehaltenen Vortrage. (Österr. Chem.-Ztg. [2] **16**. 160—64. Brünn. 15/6.) FÖRSTER.

Eduard Wild, *Über Paraffin und seine Verarbeitung.* Der Vf. schildert die Einrichtungen und Arbeitsmethoden einer Paraffinfabrik vom Jahre 1896 und die Neuerungen, die seitdem eingeführt worden sind. (Petroleum **8**. 1182—86. 18/6.) JUNG.

W. Ogrodzinski und **St. von Pilat**, *Molekulargewichtsbestimmungen bei Benzin.* Die Ergebnisse einer Reihe von Mol.-Gew.-Beststs. an *Benzinen* nach der Methode der Ermittlung der Gefrierpunktserniedrigung sind in einer Tabelle zusammengestellt. Mit den erhaltenen Werten wurden unter Anwendung der TROUTONschen Regel die Verdampfungswärmen berechnet. Die Zahlen stimmen mit den von SYNIEWSKI (vgl. SINGER, „Das Erdöl", III., S. 73) experimentell bestimmten Verdampfungswärmen der Größenordnung nach gut überein, was für die Zulässigkeit derartiger Berechnungen und für die Richtigkeit der Mol.-Gew.-Beststs. spricht. (Petroleum **8**. 1181—82. 18/6. Lab. der K. K. Mineralölfabr. in Drohobycz.) JUNG.

Arthur Fürth, *Leuchtgas, Kokerei und Generatorgas.* Bericht über den Stand im Jahre 1912. (Ztschr. f. angew. Ch. **26**. 343—51. 6/6. 355—68. 13/6. [22/5.].) BLOCH.

P. Lebeau und **A. Damiens**, *Über die Zusammensetzung des Leuchtgases.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] **13**. 563—65. 5/6. — C. **1913**. I. 1638.) DÜSTERBEHN.

Patente.

Kl. 2c. Nr. 261911 vom 15/12. 1910. [3/7. 1913].

Louis Sagebiel, Hamburg, *Backpulver*, gekennzeichnet durch einen Gehalt an *Diammoniumphosphat*, $(NH_4)_2HPO_4$. Als Vortrieb kann eine aus Monoammoniumorthophosphat u. Alkali-(Erdalkali-)carbonat bestehende Mischung zugesetzt werden.

Kl. 8i. Nr. 262047 vom 26/5. 1912. [3/7. 1913].

Luftbleiche, G. m. b. H., und **Richard Müller**, Eilenburg, *Verfahren zum Bleichen von insbesondere stark inkrustierten Faserstoffen mit Luft, bezw. Luftsauerstoff in alkalischer Flotte, wobei eine direkte Berührung der Luft und dergl. mit dem*

Bleichgut vermieden wird. Die zur Ausführung des Bleichprozesses erforderliche Alkalimenge wird der Bleichflotte nicht auf einmal, sondern während der Bleiche in kleinen Teilen kontinuierlich oder schrittweise auf direktem oder indirektem Wege zugesetzt.

Kl. 8i. Nr. 261921 vom 4/1. 1912 [3/7. 1913].

Erik Mündel und August Kurpneek, Riga, Rußl., *Verfahren zur Herstellung gummierter Stoffe.* In den Gummiüberzug werden schwere KW-stoffe dadurch eingeführt, daß sie dem Vulkanisierungsmittel beigemischt werden.

Kl. 12g. Nr. 261922 vom 24/9. 1912. [3/7. 1913].

Friedrich Meyer, Berlin-Schöneberg, *Verfahren zur Ausführung chemischer Reaktionen bei hoher Temperatur.* Das Verf. besteht darin, daß die zu reduzierenden oder zur Rk. zu bringenden Substanzen in oder durch eine sogenannte umgekehrte Flamme, wie sie z. B. entsteht, wenn man Sauerstoff oder Chlor in Wasserstoff verbrennt, geblasen werden. Am besten verfährt man so, daß man die Substanz gemischt mit einem geeigneten Oxydationsmittel in die reduzierende Atmosphäre einbläst und das Gemisch alsdann entzündet. Zweckmäßig führt man dabei das Reduktionsmittel in einem zu dem Zuführungsrohr des Reaktionsgemisches konzentrischen Rohre zu, wodurch eine möglichst hohe Ausnutzung des Reduktionsmittels u. gleichzeitig gute Kühlung erreicht wird, welche es ermöglicht, auch umkehrbare Rkk. mit guter Ausbeute auszuführen. Die Reduktion kommt dadurch zustande, daß der Außenraum einer umgekehrten Flamme ein starker Reduktionsraum ist, und daß das Prod., welches innerhalb der Flamme auf sehr hohe Temp. gebracht wird, sich nach dem Passieren der heißen Zone dauernd in einer reduzierenden Atmosphäre befindet. Das Verf. eignet sich besonders zur Reduktion flüchtiger Chloride mit Wasserstoff. Als Oxydationsmittel dient dabei trockenes und luftfreies Chlor, das mit dem Dampf der Chloride gemischt wird. Bei relativ kleiner Flammenhöhe (20 mm) erhält man z. B. in einem App., der nur eine 2,5 mm weite Ausströmungsöffnung für das Reaktionsgemisch hat, bei einem stündlichen Wasserstoffverbrauch von 100—150 l etwa 25 g $SnCl_2$ aus $SnCl_4$ oder etwa 15 g As aus $AsCl_3$ (pro Stunde) als äußerst fein verteiltes, lockeres Pulver.

Kl. 12i. Nr. 262144 vom 16/3. 1909. [5/7. 1913].

Chemische Fabrik Reisholz, G. m. b. H., Reisholz b. Düsseldorf, *Verfahren zur Herstellung von Alkaliperboraten in fester Form aus Borsäure und Alkalisuperoxyd ohne Verwendung von Wasser als Lösungsmittel*, dadurch gekennzeichnet, daß man die *Borsäure* mit der zur Hydratation erforderlichen Menge oder wenig mehr Eis mischt und dann Alkalisuperoxyd zusetzt oder erst Eis und Superoxyd miteinander mischt und dann die S. zusetzt. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Herst. des ll. *Natriumperborats*, $Na_2B_4O_7 + 2NaBO_3 + 10H_2O$, des wl. *Natriumperborats*, $NaBO_3 \cdot 4H_2O$, und eines völlig neutralen *Natriumperborats*, $Na_2B_4O_8 \cdot 10H_2O$.

Kl. 12i. Nr. 261874 vom 16/12. 1911. [2/7. 1913].

Carl Uebel, Heidelberg, *Verfahren zur Enthalogenisierung von Nitraten, insbesondere des natürlichen Chilisalpeters, mit Hilfe von Säuren.* Die Entfernung der schädlichen Halogenverbb. kann durch Erhitzen des festen *Salpeters* mit einer kleinen, auf den Gehalt der Halogenverbb. berechneten Menge Schwefelsäure oder einer derselben äquivalenten Menge eines sauren Sulfats (Bisulfat, Polysulfat) erfolgen. Dadurch wird der Salpeter von den Halogenverbb. befreit, und da gleichzeitig eine Entwässerung, bezw. Calcination des Salpeters stattfindet, wird derselbe auch vollwertiger im Nitratgehalt. Die zur Entchlorung erforderliche Temp. kann

zwischen gelinder Erwärmung und dem F. des Salpeters schwanken. Bis 100° findet eine vollständige Zers. der Halogenide und Perchlorate statt; die geringen Mengen des in dem Salpeter enthaltenen Jodats werden erst bei Tempp. über 100° zers. Für alle praktischen Zwecke der Entchlorung genügt eine Erhitzung des App. auf 100—150°. An Stelle von Schwefelsäure können auch andere SS. oder deren saure Salze angewendet werden, wie z. B. Phosphorsäure, Salzsäure oder Salpetersäure.

Kl. 12m. Nr. 262009 vom 5/5. 1912. [4/7. 1913].

Béla Havas, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von weißem, insbesondere eisenfreiem Zirkonoxyd*, dadurch gekennzeichnet, daß die neutralen oder sauren Lsgg. der Zirkonsalze im Gemisch mit anderen Salzen unter Druck auf Tempp. erhitzt werden, die über dem Kp. der Fl. bei gewöhnlichem Druck liegen, und das dabei ausfallende Prod. von der die Verunreinigungen enthaltenden Lsg. getrennt wird. Man kann auch das durch Hydrolyse bei Kochtemp. unter gewöhnlichem Druck in schlecht filtrierbarer Form gewonnene *Zirkonhydroxyd* bei höherer Temp. unter Druck behandeln und dadurch gut filtrierbar machen.

Kl. 12o. Nr. 262048 vom 25/8. 1912. [4/7. 1913].

Bruno Beckmann, Chemische Fabrik, G. m. b. H., Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Bromdiäthylacetylcarbamid*, dadurch gekennzeichnet, daß man Carbaminsäurechlorid und *Bromdiäthylacetamid* mit oder ohne Lösungsmittel, gegebenenfalls in Ggw. eines basischen Körpers, aufeinander einwirken läßt.

Kl. 12o. Nr. 262049 vom 20/11. 1912. [4/7. 1913].
(Zus.-Pat. zu Nr. 244320; frühere Zus.-Patt. 252039 und 252833; C. 1912. II. 1756.)

Albert Wolff, Hamburg, *Verfahren zur Gewinnung von basischen Chromformiatlösungen.* Beim Vermischen von neutralen, $^1/_3$- und $^1/_2$-basischen Lsgg. des Chromchlorids mit der berechneten Menge *Natriumformiat* findet eine Umsetzung in dem gleichen Sinne wie beim Vermischen von Chromsulfatlsgg. mit Natriumformiat statt, indem die smaragdgrüne Farbe der Chromchloridlsg. in die blauviolette der Chromformiatlsgg. übergeht. Hierbei findet keine Kochsalzabscheidung statt, wenn man in einer Verdünnung arbeitet, daß etwa 10% Chromoxyd enthaltende Lsgg. erhalten werden. Die Lsgg. sind jedoch nicht sehr beständig und zers. sich leicht unter Abscheidung von Chromoxyd, bezw. basischen Salzen. Es wurde gefunden, daß die annähernd $^2/_3$-basischen Lsgg. des *Chromformiats* unbegrenzt haltbar sind. Zu ihrer Darst. werden Chromchloridlsgg., die zweckmäßig $^1/_3$—$^1/_2$-basisch gewählt werden, mit der für ein $^2/_3$-basisches Chromformiat berechneten Menge Natriumformiat vermischt, und die überschüssige S. wird durch Soda abgestumpft.

Kl. 18b. Nr. 262083 vom 30/11. 1911. [4/7. 1913].

Carl Henning, Mannheim, *Verfahren zur Erzeugung eines Gußeisens von hoher Zugfestigkeit durch Vermischen von Gußeisen mit stärker entkohltem Eisen.* Es wird so weit wie möglich entkohltes und mit Sauerstoff angereichertes gefrischtes Eisen angewendet. Man kann dann die Mischung direkt im Hochofenherd bewirken.

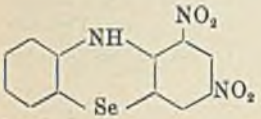
Kl. 21g. Nr. 262079 vom 22/4. 1911. [5/7. 1913].

Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zur Erzeugung von Momentröntgenaufnahmen.* Zur Hervorrufung des die Aufnahme bewirkenden Induktionsstromstoßes in der Sekundärspule wird ein die Primärspule des die Röntgen-

röhre speisenden Transformators oder Induktoriums durchfließender Gleichstrom kommutiert.

Kl. 22c. Nr. 261969 vom 13/4. 1912. [4/7. 1913].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Phenazselenoniumfarbstoffen.* Durch Umsetzung von *Selencyankalium* mit o-Nitrodiazobenzol entsteht *o-Nitrobenzolselencyanid*, aus welchem durch Alkalien *o-Nitroselenophenol* gebildet wird, und durch Reduktion dieses letzteren kann *o-Aminoselenophenol* hergestellt werden. Wenn man diese Verb. oder deren Derivate auf Di- oder Trinitrohalogenbenzol einwirken läßt, zweckmäßig in Ggw. säurebindender Mittel, so entstehen Nitroderivate des *Selenazins.* Es wurde gefunden, daß solche *Nitroselenazine* durch Reduktion und folgende Oxydation in Farbstoffe übergehen, welche als Phenazselenoniumfarbstoffe bezeichnet werden können, und die für Zwecke der Chemotherapie wertvoll sind. Sie dienen der Behandlung von Protozoen- u. Bakterienerkrankungen, gegebenenfalls auch in Kombination mit anderen Mitteln. Die Patentschrift enthält ein Beispiel für die Überführung des aus Pikrylchlorid und o-Aminoselenophenol dargestellten *Dinitrophenoselenazins* (nebensteh. Formel) in *1,3-Diaminophenazselenoniumchlorid;* dieses krystallisiert aus W. in dunkelolivbraunen Nadeln, ll. in W. mit grünbrauner Farbe; Natronlauge fällt die Farbstoffbase in roten Flocken, Lsg. in Äther gelb. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine braune Lsg., sie wird auf Zusatz von W. grün. Das *Dinitrophenoselenazin* ist ein tiefrotes Pulver; aus Eg. krystallisiert es in beinahe schwarzen Nadeln; fast unl. in A., l. in Bzl. u. Eg.; F. etwa 195°. Aus ihm entsteht durch Einw. überschüssiger Salpetersäure in Eg. das *Trinitrophenoselenazin*, ein rotes Pulver, unl. in A., ll. in Eg., wl. in Bzl., F. etwa 180°. Das daraus dargestellte *1,3,6-Triaminophenazselenoniumchlorid* bildet metallisch glänzende Nadeln, in W. violett l. Natronlauge fällt die Farbbase in rotbraunen Flocken, in Ä. wl., Lsg. in konz. Schwefelsäure blau.



Kl. 22e. Nr. 261930 vom 19/4. 1912. [3/7. 1913].

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Küpenfarbstoffen.* Behandelt man Farbstoffe vom Typus des *2-Indol-2-thionaphthenindigo* der Konstitution: $C_6H_4<^{CO}_{NH}>C:C<^{CO}_{S}>C_6H_4$ oder dessen Substitutionsprodukte oder Analoge, d. h. mehrere kondensierte Benzolkerne enthaltende Derivate mit so viel Brom, insbesondere in Ggw. von Schwefelsäure, rauchender Schwefelsäure oder Chlorsulfosäure, daß hochbromierte Prodd. von etwa 55% Brom und mehr entstehen, so erhält man Farbstoffe, die für sich als Küpenfarbstoffe wenig wertvoll sind. Es hat sich gezeigt, daß diese hochbromierten Prodd. befähigt sind, einen Teil des Broms mit Aminoverbb. auszutauschen, wobei die farbschwachen Ausgangsprodd. in wertvolle Küpenfarbstoffe übergehen. Diese Prodd. zeichnen sich durch ihre kräftige Nuance u. besondere Echtheitseigenschaften aus, sie sind auch dadurch wertvoll, daß sie beim Nachbehandeln mit Seife und Soda nicht oder nur sehr wenig in der Nuance umschlagen.

Kl. 28a. Nr. 262022 vom 22/3. 1912. [4/7. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 256407; früheres Zus.-Pat. 256408; C. 1913. I. 867.)

Deutsche Gasglühlicht Aktiengesellschaft (Auergesellschaft), Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Lederersatz nach Patent 256407.* Es hat sich als vor-

teilhaft herausgestellt, die Gewebeunterlagen zu mercerisieren, so daß sie befähigt sind, bei dem darauffolgenden Gerbprozeß Gerbstoffe aufzunehmen. Sehr gute Resultate werden auch dadurch erhalten, daß die Verstärkung der Häute durch Spaltleder erfolgt. Dabei wird entweder das Spaltleder zusammen mit der Bakterienhaut gegerbt oder vorgegerbt.

Kl. 29b. **Nr. 262253** vom 12/7. 1912. [5/7. 1913].

Benno Borzykowski, Charlottenburg, *Verfahren zur Herstellung von matten, glanzlosen Gebilden, wie Kunstfäden, Kunstseide, Haare, Roßhaare usw., aus Celluloselösungen*, darin bestehend, daß man dem aus starker Alkalilauge bestehenden Fällbade alkal. Lsgg. solcher Metalle zusetzt, deren Oxyde in Ätzalkalien l. sind, oder daß man die in üblicher Weise erhaltenen Fäden mit den alkal. Lsgg. der bezeichneten Metalle nachbehandelt. Erwähnt sind alkal. Bleihydroxydlsg. u. alkal. Lsgg. von zinnsaurem Natrium.

Kl. 30h. **Nr. 261702** vom 10/9. 1911. [2/7. 1913].

Max Piorkowski, Berlin, *Verfahren zur Herstellung eines Serums gegen Kälberruhr*, dadurch gekennzeichnet, daß man Gemische der Reinkulturen der *Yoghurtbakterien*arten in die Blutbahn von Pferden oder anderen Tieren einspritzt, um dann aus dem Blut das Serum in üblicher Weise zu gewinnen.

Kl. 39b. **Nr. 262092** vom 22/9. 1912. [4/7. 1913].

(Die Priorität der französischen Anmeldung vom 21/9. 1911 ist anerkannt.)

(Zus.-Pat. zu Nr. 251259; C. **1912**. II. 1247.)

Leon Louis Théodore Labbé, Levallois, Frankr., *Verfahren zur Herstellung eines unverbrennlichen Celluloidersatzes aus Eiweißstoffen, wie z. B. Gelatine oder Casein, bezw. einem Gemisch dieser Stoffe.* Die Kolloide werden an Stelle ihrer Lsgg. in feinst gemahlenem Zustande mit der Silicatgallerte und Lösungsmitteln vereinigt, worauf das gleichmäßig benetzte Pulver in Formen gefüllt und bei erhöhter Temp. gepreßt wird.

Kl. 39b. **Nr. 262093** vom 13/12. 1911. [5/7. 1913].

Georges Reynaud, Paris, *Verfahren zur Herstellung einer kautschukähnlichen Masse*, dadurch gekennzeichnet, daß Chlor oder Chlor entwickelnde Substanzen u. W. auf *Terpentinöl* zur Einw. gebracht werden, das zuvor in einer M. von nichtvulkanisiertem *Kautschuk* verteilt worden ist.

Kl. 53c. **Nr. 262064** vom 21/10. 1911. [4/7. 1913].

Alois Duboux und **Constant Henri Rapin**, Grandvaux b. Lausanne, *Verfahren zur Herstellung eines Konservierungsmittels für Eier.* Es werden Vaseline etwa 10% Talkum, 1% Aluminiumtannat u. etwa 4% pulverisierter Tragantgummi zugesetzt.

Kl. 57b. **Nr. 262036** vom 16/6. 1912. [4/7. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 250183; C. **1912**. II. 886.)

Neue Photographische Gesellschaft, Akt.-Ges., Berlin-Steglitz, *Verfahren zur Herstellung lichtempfindlicher Schichten*, dadurch gekennzeichnet, daß in der Gradation verschieden arbeitende lichtempfindliche Schichten, die auf gleiche Lichtarten in verschiedener Weise reagieren, übereinandergegossen werden. Das Übereinandergießen ist einfacher auszuführen als das Zusammenmischen.

Bibliographie.

Bechhold, J. H., Handlexikon der Naturwissenschaften und Medizin. Herausgegeben unter Mitwirkung von BIERBAUM, ECKSTEIN, RIEM, STEPPES u. a. (Etwa 35 Lieferungen.) Frankfurt a. M. 1913. gr. 8. mit Figuren. Jede Lieferung. Mark 0,80.

Bollenbach, H., Keramische Rechentafeln zum Gebrauch in den Laboratorien der Ton-, Glas- und Emailindustrie. Halle 1913. 8. V u. 105 SS. Mark 4,60.

Browning, P. E., Introduction to the rarer Elements. 3. edition. London 1913. 8. cloth. Mark 6,80.

Donath, E., und **Indra, A.**, Die Oxydation des Ammoniaks zu Salpetersäure und salpetriger Säure. Stuttgart 1913. (Aus der HERZschen Sammlung chemischer und chem.-technicher Vorträge.) gr. 8. 110 SS. Mark 4,50.

Engler, A., Syllabus der Pflanzenfamilien. Übersicht über das gesamte Pflanzensystem, mit besonderer Berücksichtigung der Medizinal- u. Nutzpflanzen nebst Übersicht über die Florenreiche u. -gebiete der Erde. 7., umgearbeitete Auflage, mit Unterstützung von **E. Gilg**. Berlin 1913. gr. 8. mit 457 Figuren. Leinenband. Mark 6,80.

Formànek, J., Untersuchung und Nachweis organischer Farbstoffe auf spektroskopischem Wege. Unter Mitwirkung von E. GRANDMOUGIN. 2., umgearbeitete und vermehrte Auflage. (2 Teile.) Teil II. Lieferung 2. Berlin 1913. gr. 8. SS. 165—366 m. 7 Tafeln. Mark 14.

Teil II. Liefung 1. 1911. mit 6 Tafeln. Mark 10. — Teil I. 1908. 832 SS. mit 2 Tafeln und 19 Figuren. Mark 12.

Fuhrmann, F., Vorlesungen über Technische Mykologie. Jena 1913. gr. 8. VIII und 455 SS. mit 140 Figuren. Mark 15.

Graßberger, R., Die Desinfektion in Theorie und Praxis für Ärzte, Chemiker und Ingenieure. Leipzig 1913. 8. mit 94 Figuren. Mark 12.

Handbuch der Arbeitsmethoden in der Anorganischen Chemie. Bearbeitet von K. ARNDT, P. A. GUYE, F. KRAFFT, W. RAMSAY u. a., herausgegeben von **A. Stähler**. (5 Bände.) Bd. I. Leipzig 1913. gr. 8. 12 und 787 SS. mit Figuren. Mark 25.

Heizmann, H., Die Baumwolle, insbesondere deren Kultur, Geschichte u. Handel. Teil I: Kultur, Ernte und Verwendung der Baumwolle (Abschnitt 1 und 2). Zürich 1913. 8. Mark 10.

Hlasiwetz, H., Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse. 15. Auflage, ergänzt von **G. Vortmann**. Wien 1913. gr. 8. VI u. 55 SS. Mark 1.

Hoffmann, M. K., Lexikon der Anorganischen Verbindungen. Dictionary of the Inorganic Compounds. Dictionnaire des Combinaisons Minérales. Dizionario delle Combinazioni Inorganiche. Mit Rechentafel von A. THIEL. Mit Unterstützung der Deutchen Chemischen Gesellschaft herausgegeben im Auftrage des Vereins deutscher Chemiker. (3 Bände.) Bd. II (Aluminium bis Xenon, Nr. 56—81; Bibliographien, Teil VI—XII). Lieferung 7 u. 8 (Nickel bis Chrom, Nr. 62 u. 63). Leipzig 1913. Lex. 8. 433—560. Mark 8.

Jahresbericht über die Fortschritte in der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften. Begründet von J. LIEBIG u. H. KOPP, herausgegeben von **J. Tröger** und **E. Baur**. Für 1909. Heft 12 und 13. Braunschweig 1913. gr. 8. SS. I—X u. 1655—2176 (v. Teil 2). Mark 27.

Jahresbericht für 1909, jetzt vollständig in 2 Teilen, 959 u. 2186 SS. Mark 159.

Koppe, S. W., Das Glycerin. Seine Darstellung, Anwendung und Ermittlung. Wien 1913. 8. mit 7 Figuren. Mark 2,50.

Küster, E., Anleitung zur Kultur der Mikroorganismen für den Gebrauch an zoologischen, botanischen, medizinischen u. landwirtschaftlichen Laboratorien. 2., vermehrte Auflage. Leipzig 1913. gr. 8. V u. 218 SS. mit 25 Figuren. Leinenband. Mark 8,60.

Lebon, E., Armand Gautier; biographie, bibliographie analytique des écrits. Paris 1912. gr. in-8. VIII et 96 pg. av. 1 portrait. Mark 5,60.

Lippmann, E. O. v., Abhandlungen und Vorträge zur Geschichte der Naturwissenschaften. Band II. Leipzig 1913. gr. 8. Mark 8.

Band I. 1906. 602 SS. Mark 9. — Ermäßigter Preis für Bd. I und II zusammen Mark 14.

Lorenz, H., und **Heinel, C.**, Neuere Kühlmaschinen. Ihre Konstruktion, Wirkungsweise a. industrielle Verwendung. 5. Auflage. München 1913. 8. XII und 426 SS. mit 316 Figuren. Leinenband. Mark 13,50.

Martin, G., Industrial and Manufacturing Chemistry: Organic. London 1912. roy. 8. 796 pg. with figures. cloth. Mark 21,60.

Mecklenburg, W., Grundbegriffe der Chemie. Teil 2: Einführung in die Lehre von den Metallen. Leipzig 1913. 8. mit 21 Figuren. Mark 1.

Das jetzt vollständige Werk, 2 Teile, 1910—1913. mit 39 Figg. Mark 2.

Poincaré, H., Dernières Pensées. (L'espace et le temps; pourquoi l'espace a 3 dimensions; logique de l'infini; rapport de la matière et de l'éther; etc.). Paris 1913. 8. 259 pg. Mark 3.

Rosenhauer, O., und **Trommsdorff, H.**, Johann Bartholomäus Trommsdorff, 1770—1837. Lebensbild eines der größten Pharmazeuten u. Chemiker an der Wende des 18. Jahrhunderts. Jena 1913. 8. XII u. 203 SS. mit 10 Abbildungen u. 1 Faksimile. Mark 4.

Rincklake, A., Astrochemie u. -mechanik. Der Erdenzustand der Himmelskörper. Abwechselnde Oxydation u. Reduktion derselben, sowie die Rotationsbewegung. Berlin 1913. 8. 61 SS. Mark 1.

Thorpe, E., and others, Dictionary of Applied Chemistry. New edition, enlarged. (5 volumes.) Vol. III. London 1912. 4. with figures. cloth. Each volume Mark 46,50.

Wandtafeln, Schreibers, zum Unterricht in der Allgemeinen Chemie. Herausgegeben von **R. Fischer**. Esslingen 1913. 12 Farbendrucktafeln in gr. fol. Mark 15, auf Leinwand mit Stäben Mark 42.

Inhalt: 1. System der Elemente, Säuren, Basen, Salze; 2. Atom- u. Molekulargewicht; 3. Sauerstoff u. Wasserstoff; 4. verflüchtigte Gase; 6. Kochsalz; 7. Ionentheorie; 8. Anwendung des Starkstroms; 9. Radium; 10. Organische Chemie; 11. Assimilation; 12. Gärungsprozesse. — Jede Tafel einzeln Mark 1,50, auf Leinwand mit Stäben Mark 4.

Der zugehörende Text „Beiträge zum chemischen Unterricht", von R. Fischer. 8. 113 SS. mit 12 Figuren. Mark 1,60.

Tidsskrift for Kemi og Farmaci, redig. af **E. Koren**. Kristiania. 8. — Jahrgang 1913 (24 Nrn.). Mark 7.

Trier, G., Über einfache Pflanzenbasen und ihre Beziehungen zum Aufbau der Eiweißstoffe u. Lecithine. Berlin 1912. gr. 8. IV u. 117 SS. Mark 5,60.

Zentralblatt, Chemisches. Generalregister über die Jahrgänge 1907—1911, bearbeitet von **I. Bloch**. Teil II: Sachregister. Berlin 1912. gr. 8. 1404 SS.

Schluß der Redaktion: den 14. Juli 1913.