

Apparate.

Friedrichs, Rapidkühler. Bei dem *Rapidkühler* folgt das durch die untere Seitenröhre eintretende Kühlwasser teils den Schraubengängen, teils gelangt es durch einen Verbindungsstutzen zur innersten Wandung des Kühlers. Oben vereinigt sich das W. wieder und fließt durch die andere Seitenröhre ab. Außer der großen wirksamen Oberfläche hat der Kühler den Vorteil, daß die Schraube elastisch ist, also bei Temperaturdifferenzen genügend nachgibt. Der Kühler wird von GREINER & FRIEDRICHS G. m. b. H. Stützerbach i. Thür in den Handel gebracht. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 616. 17/10. [19/9.])
JUNG.

Heinrich Göckel, Doppelpipette nach Hempel mit Füllvorrichtung. Die von GUMMING (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 545; C. 1913. I. 870) veröffentlichte Doppelpipette ist nicht neu, sondern bereits von FLEISSNER (Chem.-Ztg. 32. 770; C. 1908. II. 1146) beschrieben worden. Ferner ist vom Vf. eine Pipette konstruiert worden. (Journ. f. Gasbeleuchtung 54. 228; C. 1911. I. 1170), die demselben Zweck dient. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 616. 17/10. [25/9.])
JUNG.

A. Lomschakow, Apparat zur Gasanalyse. Bei dem App. (Fig. 43) wird das Reagens durch den Tubus *g* eingefüllt u. wird durch eine Druckbirne bei *e* in das unten offene Gefäß *B* und durch das Röhrchen *A* in das Reaktionsgefäß *A*, das mit dem zu untersuchenden Gas gefüllt werden kann, gedrückt. Der App. gestattet ein Nachfüllen von frischem Reagens, während sich das Gas im Apparat befindet. Die Anfertigung des durch DRP. geschützten Apparats hat die Firma LUDWIG MOHREN, Aachen, übernommen. (Chem.-Ztg. 37. 1262. 14/10.)
JUNG.

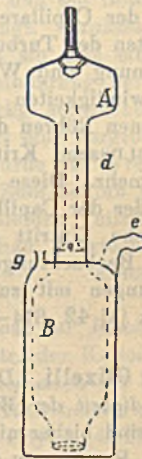


Fig. 43.

E. Zsigmondy, Über ein neues Ultramikroskop. SIEDENTOPF und ZSIGMONDY hatten früher (Ann. der Physik [4] 10. 1 [1903]) ein sogenanntes *Spaltnmikroskop* beschrieben, das auf Seitenbeleuchtung der Submikronen beruht, derart, daß kein Lichtstrahl der Beleuchtung in das Auge des Beobachters fällt. Da die Helligkeit des im Ultramikroskop sichtbaren Beugungsscheibchens eines submikroskopischen Teilchens dem Prod. der Quadrate der numerischen Aperturen von Beobachtungs- und Beleuchtungsobjektiv proportional ist, so mußte bei gleichzeitiger Anwendung höherer numerischer Apertur zur Beleuchtung wie auch zur Beobachtung ein beträchtlicher Helligkeitserfolg zu erwarten sein. Nach diesen Grundsätzen ist von der Firma WINKEL in Göttingen ein Ultramikroskop ausgearbeitet worden, das VI. als *Immersionultramikroskop* bezeichnet. (Physikal. Ztschr. 14. 975—79. 15/10. [Juli.] Göttingen.)
BYK.

E. S. Johansen, *Notiz über die Konstruktion empfindlicher Thermosäulen.* (Vgl. W. W. COBLENTZ, S. 113, 1005.) Die vom Vf. angegebene Montierung gilt nur für die Vakuumthermosäule, nicht für die in Luft befindliche. (Physikal. Ztschr. 14. 998—1000. 15/10. [September.] Finseninstit. Kopenhagen.) BYK.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Walther Kreide, *Untersuchungen über die Brechungskoeffizienten einiger flüssiger Krystalle.* (Vgl. E. DORN, Physikal. Ztschr. 11. 777; C. 1910. II. 1180.) Nach der Methode von DORN wurden für die Wellenlängen $\text{Li}_{\text{rot}} = 6708$ Angströmeinheiten, $\text{Na}_{\text{gelb}} = 5893$ A.-E., $\text{Hg}_{\text{grün}} = 5461$ A.-E., $\text{Hg}_{\text{blau}} = 4357$ A.-E. Brechungskoeffizient und Polarisationszustand von *Cholesterylchlorid* und *nitrobenzoesaurem Cholesteryl* bestimmt. (Physikal. Ztschr. 14. 979—81. 15/10. [6/8.] Halle a. S. Physik. Inst. d. Univ.) BYK.

Gottfried Lechner, *Untersuchung der Turbulenz beim Durchströmen von Wasser und Quecksilber durch spiralförmig gewundene Capillaren.* Bekanntlich geht die POISEUILLESche Strömung durch Capillaren bei einer bestimmten kritischen Geschwindigkeit in Turbulenzströmung über. Die grundlegenden Verss. von REYNOLDS wurden an geraden Capillaren ausgeführt. Es sollte untersucht werden, ob die Form der Capillare (Spirale) und die Zahl der Windungen einen Einfluß auf das Eintreten der Turbulenz besitzt. Zu diesem Zwecke wurden Durchmesser, Länge, Krümmung und Windungszahl der Capillaren variiert, und zur Erzielung großer Geschwindigkeiten Drucke bis 30 Atm. verwendet. Es ergab sich, daß bei gewundenen Röhren der Einfluß der Zentrifugalkraft die Turbulenz vergrößert. Das REYNOLDSsche Kriterium für die kritische Geschwindigkeit gilt im allgemeinen nicht mehr. Diese wird zu kleineren Werten verschoben, und zwar um so stärker, je größer der Capillarenradius ist. Von einer gewissen Windungszahl an hört der plötzliche Eintritt der Turbulenz auf, und es findet ein allmählicher Übergang statt. Beobachtungen mit farbigen Fl. zeigten, daß die Turbulenz von den letzten Windungen mit zunehmender Geschwindigkeit nach vorn schreitet. (Ann. der Physik [4] 42. 614—42. 16/10. [25/6.] Würzburg. Physik. Inst. d. Univ.) SACKUR.

S. Glizelli, *Die elektrische Überführung der Gele.* Unterss. über die *Geschwindigkeit der Wanderung der Gele* und über den Einfluß der Elektrolyte auf diese sind bisher nicht ausgeführt worden. Die außerordentliche, von ZSIGMONDY u. von BACHMANN (Ztschr. f. anorg. Ch. 73. 125; C. 1912. I. 628) bewiesene Feinheit der Struktur der Gele gestattet, die Annahme zu machen, daß sie sich im Verhalten im elektrischen Felde von den kolloiden Lsgg. nicht unterscheiden. Bei den Messungen von Wanderungsgeschwindigkeiten üben die mechanischen Eigenschaften der Gele und die Wrkg. der Schwere einen störenden Einfluß aus. Die *Zinnsäure* indessen, welche bei der Hydrolyse der Zinnsalze in verd. Lsgg. erhalten wird, eignet sich dagegen für diese Messungen, da sie sich sehr langsam absetzt und keine Flocken bildet, sondern eine makroskopisch homogene dünnflüssige Suspension. Bei den Messungen der Beweglichkeit im elektrischen Felde wurde der von GALECKI modifizierte COEHNSche App. verwendet (Ztschr. f. anorg. Ch. 74. 174; C. 1912. I. 1206). Als obere Schicht wurde stets die Fl., aus der sich das Gel abgesetzt hat, benutzt; die Zeit, während welcher der Strom die Lsg. passierte, wurde dermaßen gewählt, daß die mittels Fernrohr an der Skala des App. gemessene Verschiebung nicht mehr als 0,3 cm betrug. Nach jeder Verschiebung

wurde die Stromrichtung geändert. Mit einem gut ausgewaschenen Gel der Zinnsäure erhielt Vf. bei einer Spannung von 220 Volt und einem Abstand der Elektroden 35,9 cm als Mittelwert der Verschiebung in 5 Min. 0,216 cm. Das Gel wandert zur Anode. Unter Berücksichtigung der Korrektur für die Polarisation ergibt sich hieraus die Beweglichkeit $\mu = 11,8 \cdot 10^{-5}$ cm/sec. bei einem Potentialgefälle 1 Volt pro cm. Eine Temperatursteigerung vergrößert die Beweglichkeit des Gels. Ferner bestimmt Vf. den Einfluß verschiedener S.-Konzentration, die beim sukzessiven Auswaschen des Gels erhalten werden, auf die Beweglichkeit des letzteren. Die Gele wurden durch Hydrolyse von 40 g SnCl_2 , SnBr_2 und SnJ_2 in 24 l W. u. sukzessivem Auswaschen erhalten. Werden in einem Diagramm die Beweglichkeiten als Ordinaten und die S.-Konzentrationen als Abszissen aufgetragen, so ergeben sich Kurven, deren Verlauf für HCl , HBr und HJ derselbe ist. Die anfangs positive Ladung des Gels nimmt mit der Abnahme der S.-Konzentration ab, und bei ca. 0,00011 Mol. S. ist der isoelektrische Punkt erreicht; bei weiterem Verdünnen ladet sich das Gel um, und später nimmt die negative Ladung immer zu. Die Beweglichkeit des Gels ist nur eine Funktion der Konzentration der Wasserstoffionen. Die erhaltene Zinnsäure reagiert teilweise wie die normale Zinnsäure, teilweise aber wie die Metazinnsäure. Das Gel der Zinnsäure behält die negative Ladung auch bei geringen, jedenfalls aber nicht verschwindend kleinen Konzentrationen der S. bei. Die Entstehung der negativen Ladung ist ein von selber verlaufender Prozeß. Die Messungen mit einer Reihe starken u. schwachen SS., HNO_3 , HCl , H_2SO_4 und *Essigsäure*, beweisen gleichfalls, daß die Beweglichkeit des Gels nur von der Wasserstoffionenkonzentration abhängt. *Oxalsäure* verhält sich anders. Bei sehr großen Verdünnungen verursacht sie eine einer bestimmten Konzentration des H^+ ungefähr entsprechende Verminderung der negativen Ladung des Gels. In konzentrierteren Lsgg. ist ihre Wrkg. schwächer, und bei weiterer Zunahme der Konzentration bewirkt sie umgekehrt eine Vergrößerung der negativen Ladung des Gels. Von den neutralen Salzen wurde die Wrkg. von KCl und BaCl_2 untersucht. K^+ wirken schwächer als Ba^{++} . Zum Schluß werden einige Folgerungen über die Entstehung der Ladung der kolloiden Teilchen gegeben. (Kolloid-Zeitschrift 13. 194–200. Oktober. [4/8.] Warschau. Polytechnikum. Lab. f. allgem. chem. Technologie.)

FISCHER.

A. Dumanski, *Berichtigung zu meiner Arbeit*. „Eine Methode zur Bestimmung der Größe kolloider Teilchen.“ (Vgl. Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 12. 6; C. 1913. I. 1259.) In der Arbeit des Vfs. wurde das Volumen nach der Formel von EINSTEIN: $\eta = \eta_0 (1 + \varphi)$ berechnet, während von EINSTEIN bereits gezeigt worden ist, daß obige Formel nicht ganz richtig ist (Ann. der Physik [4] 19. 289; C. 1906. I. 1075) und durch die folgende: $\eta = \eta_0 (1 + 2,5 \varphi)$ zu ersetzen ist. Nunmehr werden die Dichten der Teilchen des As_2S_3 -Hydrosols neu berechnet. Die Best. der Größe des Radiuses der Teilchen aus der STOKESschen Formel u. die ultramkr. Zählung geben praktisch gleiche Zahlen: $r_h = 44 \cdot 10^{-7}$ cm (ultramkr.) u. $r_h = 36 \cdot 10^{-7}$ cm (nach der STOKESschen Formel). (Kolloid-Zeitschrift 13. 222–23. Oktober. [18/8.] Woronesch.)

FISCHER.

V. Schaffers, *Die Glimmentladung in zylindrischen Feldern bei Atmosphärendruck*. (Physikal. Ztschr. 14. 981–88. — C. 1913. II. 1015.)

BYK.

Augusto Righi, *Neue Versuche über die virtuelle Anode in Röhren magnetischer Strahlen*. Infolge der Arbeit von MORE und RIEMAN (Philos. Magazine [6] 24. 307; C. 1912. II. 1256) hat Vf. seine Verss. in anderen Gasen als Luft wiederholt. Bei gleichem Magnetfeld und Gasdruck bildet sich die virtuelle Elektrode bei

Wasserstoff weit ab von der Kathode, weniger weit bei *Stickstoff*, *Sauerstoff*, *Kohlenoxyd*, und sehr nahe an der Kathode bei *Kohlensäure*. Wenn diese Resultate von denjenigen von MORE und RIEMAN abweichen, so sind hieran Unterschiede der Versuchsbedingungen schuld, die er im einzelnen diskutiert. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22. II. 256—63. 28/9. [11/9.]; Philos. Magazine [6] 26. 848—57. November. [August.] Bologna.) BYK.

R. Wachsmuth und B. Winawer, *Die elektrodenlose Ringentladung*. Die früher referierten Verss. (Ann. der Physik [4] 39. 611; C. 1912. II. 1860) wurden fortgesetzt. Durch Verwendung der GAEDESchen Molekularluftpumpe wurde dafür gesorgt, daß die zu evakuierende Kugel keine Spur von Quecksilber enthielt; die Verss. wurden auf die *Edelgase* ausgedehnt. Es ergab sich in Übereinstimmung mit der ersten Arbeit, daß bei konstanter Erregung und fortschreitender Verdünnung ein bestimmter Druck p_1 erreicht wird, bei welchem die ionisierende Wrkg. der Erregung beginnt. Bei weiterer Verdünnung scheint die ionisierende Kraft konstant zu bleiben, da die Zahl der produzierten Ionen und ihre Geschwindigkeiten mit dem Druck in derselben Weise wie bei Bestrahlung variieren. Hierbei leuchtet das Gas nur schwach, u. es fehlen charakteristische Linien des Spektrums. Bei weiterer Verdünnung des Gases dagegen gelangt man zu einem Druck p_2 , der ebenfalls für das Gas charakteristisch ist, und bei welchem eine stärkere Ionenabspaltung u. starke Lichtemission eintritt, die nunmehr das endgültige Spektrum des Gases zeigt. Nach der Größe der Energie, welche zur Ionisierung sowohl der ersten wie der zweiten Stufe im elektrodenlosen Ringstrom notwendig ist, lassen sich die Gase in folgende Reihe gruppieren: He, Ne, A, H₂, O₂, N₂. (Ann. der Physik [4] 42. 585—613. 16/10. [14/7.] Frankfurt a. M. Phys. Inst.) SACKUR.

G. Pohrt, *Beitrag zur Kenntnis der Dielektrizitätskonstanten von Dämpfen*. Auf Anregung von LEBEDEW wurde folgende Methode benutzt: In die WHEATSTONESche Brückenordnung wurden zwei Kondensatoren u. zwei Widerstände eingeschaltet. In dem einen Kondensator, welcher den zu untersuchenden Dampf enthielt, wurde nach Einstellung der Brücke der Druck verändert, und die zur Kompensation notwendige Widerstandsänderung abgelesen. Da die Dielektrizitätskonstante eine lineare Funktion des Druckes ist, so konnte aus diesen beiden Messungen der für den Dampf charakteristische Wert der DE. abgelesen werden. Die Verss. wurden mit folgenden Stoffen ausgeführt *Chlormethyl*, *Chloräthyl*, *Chlorpropyl*, *Chlorisopropyl*, *Chlorbutyl*, *Brommethyl*, *Bromäthyl*, *Brompropyl*, *Jodmethyl*, *Jodäthyl*, *Methylalkohol*, *Äthylalkohol*, *Acetonitril*, *Propionitril*, *Nitromethan*, *Nitroäthan*, *Aceton*, *Benzol*, *Pentan* aus Petroleum, *Pentan*, *Isopropyläthan*, *Amylen*, *Trimethyläthylen*, *Heptan* aus Petroleum, *Methylamin*, *Äthylamin*, *Propylamin*, *Dimethylamin*, *Diäthylamin*, *Triäthylamin*, *Allylamin*, *Methyläther*, *Acetaldehyd*, *Acetylchlorid*, *Vinylbromid*, β -*Chlorpropylen*, *Allylchlorid*, *Allylbromid*, *Aceton*, *Luft*, *Kohlenoxyd*, *Kohlensäure*, *Methan*, *Äthylen*, und die Resultate tabellarisch mitgeteilt. Die Dämpfe wurden entweder bei 100° oder bei Zimmertemp., die Gase bei 0° untersucht. (Ann. der Physik [4] 42. 569—84. 16/10. [6/5.] LEBEDEWSches Lab. d. städt. Univ. Moskau.) SACKUR.

S. C. Lind, *Der experimentelle Nachweis der Gültigkeit des Faradayschen Gesetzes bei Gasreaktionen*. Im Hinblick auf das JELLINEKsche Buch: „Die Physikalische Chemie der homogenen und heterogenen Gasreaktionen“, HIRZEL, Leipzig 1913, S. 746—92, stellt Vf. fest, daß die ersten Verss. über das Verhältnis zwischen Ionen- und Molekülzahl bei einer Gasrk., nämlich der Ozonbildung unter der Wrkg. von α -Strahlen, von ihm angestellt worden sind (Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien

120. 1709; Monatshefte f. Chemie 82. 295; Amer. Chem. Journ. 47. 397; C. 1912. I. 1653. 1966 und spätere Arbeiten), und den experimentellen Nachweis der sog. „Gültigkeit des FARADAYSchen Gesetzes“ bei einer Gaskr. gebracht haben. (Ztschr. f. physik. Ch. 84. 759—61. 7/10. [31/7.] Lab. of Physikal. Chem. of the Univ. of Michigan.) LEIMBACH.

J. Laub, *Über einige Beobachtungen an sekundären Röntgenstrahlen.* (Vorläufige Mitteilung). Es wurden die Sekundärstrahlen untersucht, die entstehen; wenn Röntgenstrahlen von verschiedener Härte auf äußerst dünne Blättchen fallen, weiter wurde beobachtet, wie sich die Sekundärstrahlung mit der Zunahme der Blättchenzahl und des Einfallswinkels ändert. Bereits von den dünnsten Blättchen (0,00001 cm) geht bei streifender Inzidenz ($5-10^\circ$) eine Sekundärstrahlung aus, die mit zunehmendem Inzidenzwinkel rapid abnimmt. Die Abhängigkeit vom Einfallswinkel ändert sich stark mit der Härte der Primärstrahlen. Bei Zn, Cu, Fe wird eine bisher noch nicht bekannte, sehr durchdringungsfähige Eigenstrahlung erzielt, für die die STOKESsche Regel gilt. (Physikal. Ztschr. 14. 992—94. 15/10. [Anfang August.] Buenos Aires, Dep. de Física del Inst. National Profesorado Secundario.) BYK.

M. de Broglie, *Über die Streifen der Diffraktionsmaxima in den Interferenzdiagrammen der Röntgenstrahlen.* (Vgl. WULFF und USPENSKI S. 1110). Vf. führt einige Beobachtungen an, die die theoretische Auffassung von WULFF u. USPENSKI stützen. (Physikal. Ztschr. 14. 994—95. 15/10. [13/8.]) BYK.

E. Hupka, *Die Streifungen im Interferenzbild der Röntgenstrahlen.* (Vgl. vorst. Ref. sowie S. 1019). Die von HUPKA beobachtete Erscheinung ist nicht mit der von WULFF und USPENSKI beobachteten identisch. (Physikal. Ztschr. 14. 995—96. 15/10. [23/8.] Charlottenburg.) BYK.

Paul Knipping, *Durchgang von Röntgenstrahlen durch Metalle.* (Bemerkung zur Veröffentlichung des Herrn Hupka). (Vgl. vorst. Ref.). Vf. diskutiert die Beobachtungen von HUPKA genauer vom Standpunkt der Metallographie u. Kristallographie aus. (Physikal. Ztschr. 14. 996—98. 15/10. [Mitte Juli.] Neuwied/München.) BYK.

B. Walter, *Bemerkungen zu der Abhandlung des Herrn O. Geschöser: Die Erzeugung von Kathodenstrahlen in Luft von Atmosphärendruck.* (Vgl. O. GESCHÖSER S. 1544). Die von GESCHÖSER beschriebenen Erscheinungen sind vermutlich auf das durch eine einfache Lage schwarzen Papiers durchdringende Licht der Bunsenflamme zurückzuführen. (Physikal. Ztschr. 14. 1001. 15/10. [30/8.] Hamburg. Phys. Staatslaboratorium.) BYK.

O. Geschöser, *Erwiderung.* (Vf. vorst. Ref.). Vf. läßt seine frühere Auffassung fallen und schließt sich derjenigen von WALTER an. (Physikal. Ztschr. 14. 1001. 15/10. [24/9.]) BYK.

Paul Ludewig, *Die elektrischen Bedingungen beim Übergang vom Bogen- zum Funkenspektrum.* Die Ergebnisse der vorliegenden Experimentalunters. lassen sich folgendermaßen zusammenfassen: Das Auftreten des Funkenspektrums ist nicht an das Vorhandensein hoher Spannungen oder von Schwingungen geknüpft. Es tritt vielmehr dann auf, wenn die Stromkurve aus plötzlichen Stromstößen mit dazwischen liegenden längeren Pausen besteht; jeder einzelne Stromstoß darf nicht länger als 10^{-4} Sek. dauern. Durch Verlängerung der Dauer des Stromstoßes kann man einen allmählichen Übergang vom Funken- zum Bogenspektrum herbeiführen.

Möglicherweise ist der Unterschied beider Spektren lediglich durch die Temp. bedingt, da beim Funken die Energiedichte und daher auch die Temp. wahrscheinlich viel höher ist als beim Bogen. (Ann. der Physik [4] 42. 643–64. 12/10. [22/6.] Göttingen. Inst. f. angew. Elektrizität.) SACKUR.

James Riddick Partington, *Eine Bestimmung des Verhältnisses der spezifischen Wärmen der Luft und Kohlensäure, sowie eine Berechnung der spezifischen Wärmen mittels der Berthelotschen Zustandsgleichung*. Die Methode ist die der adiabatischen Ausdehnung, wobei die eintretende Temperaturerniedrigung bolometrisch gemessen wird. Als Bolometer dient ein Wollastondraht von 0,001 mm Durchmesser; der Einfluß der Drahtenden wird nach der Methode der Duplikatleiter (MAKOWER, Philos. Magazine [6] 5. 226; C. 1903. I. 554) eliminiert. Die Widerstandsänderungen des Thermometers wurden mit einem Saitengalvanometer verfolgt, und daher war es möglich, den augenblicklichen Temperaturzustand des umgebenden Gases zu beobachten. Die für Luft und CO₂ erhaltenen Resultate wurden wegen der Strahlung und wegen der von der idealen abweichenden Zustandsgleichung der Gase korrigiert. Es wird hierzu die Zustandsgleichung von D. BERTHELOT gewählt. Die Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses k wird nach HOLBORN u. HENNING (Ann. der Physik [4] 23. 509; C. 1907. II. 1585) zu 0,035% angenommen. Es erhält für Luft bei Zimmertemp. $k = 1,4032$, für CO₂ bei 0° $k = 1,3084$, 20° 1,3017, 100° 1,2727. (Physikal. Ztschr. 14. 969–72. 15/10. [18/8] Berlin. Physik.-Chem. Institut d. Univ.) BYK.

Anorganische Chemie.

P. H. Hofbauer, *Neue Formeln zur Berechnung der kubischen Ausdehnung des Wassers*. Ist ϑ die absol. Temp. des W., v das entsprechende Volumen, e die Basis der natürlichen Logarithmen, ist schließlich $\frac{e^{\vartheta}}{277} = r$; führt man außerdem den Gebrauch einer Abkürzung wie ${}^n a$ für $a^{(a^n)}$, eine sog. Bipotenz von a ein, so ist:

$$v = \log \text{nat } r [(-1 e : -1 r)^3] \text{ im Bereich } 50-100^\circ$$

$$v = (-1 e : -e r)^e \sqrt[3]{\frac{e}{r} \cdot -1 e} \text{ im Bereich } 0-40^\circ$$

und: $v = (-1 e : -1 r)^3 \sqrt[3]{-1 r} \text{ im Bereich } 40-60^\circ.$

(Ztschr. f. physik. Ch. 84. 762–63. 7/10. [4/8].)

LEIMBACH.

P. H. Hofbauer, *Neue Formeln zur Berechnung des Sättigungsdruckes des Wasserdampfes*. (3. Folge.) Es wird die Bedeutung einer früher (S. 413) verwendeten Konstanten aufgeklärt. Außerdem ist folgende Beziehung aufgefunden worden und hat sich für verschiedene Dämpfe als hinreichend richtig erwiesen:

$$\frac{P}{p} = e^{(\Theta - \vartheta)} \sqrt{\frac{dP \cdot dp}{P \cdot p \cdot d\Theta \cdot d\vartheta}}$$

(Ztschr. f. physik. Ch. 84. 764. 7/10. [4/8].)

LEIMBACH.

H. Rukop, *Messungen im elektromagnetischen Spektrum des Wassers mit wenig gedämpften, durch Stoßerregung hervorgebrachten Schwingungen von 65–20 cm Wellenlänge*. Nach vielen übereinstimmenden Verss. ist der Brechungsindex des

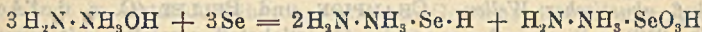
W. für sehr lange elektrische Schwingungen = 9. Über das Übergangsgebiet zu dem kleinen im sichtbaren Spektrum gültigen Wert liegen jedoch nur wenige und voneinander abweichende Angaben vor. Um über die Dispersion des W. im Gebiete kurzer elektrischer Schwingungen Klarheit zu schaffen, hat der Vf. neue Verss. angestellt. Zur Erregung der Schwingungen dienten Oszillatoren nach SETTNICK (Ann. d. Physik [4] 34. 565), die sich als sehr praktisch erwiesen. Als Schwingungsindikatoren dienten Thermolemente. Die benutzten Schwingungen waren fast monochromatisch und sehr wenig gedämpft. Der Brechungsindex des W. konnte auf 1,5%₀₀ bestimmt werden. Die Dispersionskurve zwischen 65 und 20 cm Wellenlänge zeigte einige deutliche Streifen anomaler Dispersion. Die von COLLEY gefundenen komplizierten Dispersionserscheinungen wurden nicht bestätigt. (Ann. der Physik [4] 42. 489—532. 16/10. [11/4.] Greifswald. Phys. Inst. d. Univ.)

SACKUR.

W. J. de Haas und P. Drapier, *Magnetochemische Untersuchungen. Messung der absoluten Suszeptibilität des Wassers*. Eine mit W. gefüllte, oben offene Capillare wurde zwischen die Pole eines großen Magnets gebracht, und es wurde die Druckänderung bestimmt, welche die Verschiebung der Wassersäule im Magnetfeld gerade kompensierte. Als wahrscheinlichster Wert für die spezifische Suszeptibilität des W. gegen Luft wird $-0,747 \cdot 10^{-6}$ bei 21° gefunden. (Ann. d. Physik [4] 42. 673—84. 16/10. [8/7.] Berlin, BOSSCHA Lab.)

SACKUR.

Julius Meyer, *Eine neue Darstellungsweise kolloidalen Schwefels und Selen*. Nach einer Beobachtung von J. JANNEK und JUL. MEYER (vgl. S. 1022) löst sich Selenioxyd in konzentriertem Hydrazinhydrat mit dunkelroter Farbe auf. Während diese konz. Lsg. durch SS. sofort ausgefällt wird, ist die durch W. sehr stark verd. Lsg. dagegen recht stabil. Während im ersten Falle eine echte Auflösung vorliegt, die nach dem Schema:



vor sich geht, liegt im letzteren Falle eine kolloide Lösung von Se vor. Ebenso wie Se verhält sich auch Schwefel.

Zur *Herst. der kolloidalen Schwefel- und Selenlsgg.* löst man in einigen cem Hydrazinhydrat gepulverten S oder gepulvertes, rotes, amorphes oder graues, kristallinisches Se auf und gibt einige Tropfen der dunkelgefärbten, sirupösen Fl. in mehrere Liter W. Beim Selen erhält man eine intensiv rot gefärbte, beim S eine im ersten Augenblick citronengelb, dann weißlichgelb gefärbte, kolloide Lsg. von großer Beständigkeit. Die Selenlsg. kann lange gekocht werden, ohne zu koagulieren. Dialysierfähigkeit ist bei beiden Lsgg. nicht vorhanden. — Die konz. Selenhydrazinlsg. riecht nach mehrtägigem Stehen beim Ansäuern intensiv nach *Selenwasserstoff*. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3089—91. 25/10. [29/9.] Chem. Inst. d. Univ. Breslau.)

MEYER.

F. Diestelmeier, *Fluorescenz der Elemente in der sechsten Gruppe des periodischen Systems*. (Vgl. STEUBING S. 1550). Vf. ist zu ähnlichen Resultaten wie STEUBING gelangt; seine Resultate hat KONEN in einem kurz vor der Arbeit von STEUBING erschienenen Buche (Das Leuchten der Gase und Dämpfe, Braunschweig 1913) beschrieben. (Physikal. Ztschr. 14. 1000. 15/10. [12/9.] Münster.)

BYK.

G. O. Oberhelman und P. E. Browning, *Über die Darstellung von telluriger Säure und Kupferammoniumtellurit*. Die Darst. von telluriger S. aus Rückständen von der elektrolytischen Raffination des Kupfers, welche viel tellurige Säure neben wenig Kieselsäure, Kupfer, Selen und anderen Verunreinigungen enthielten, wurde

wie bei der Abscheidung von Selen (vgl. BROWNING und FLINT, Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 28. 112; C. 1909. II. 1694) durch einen Prozeß der Lsg. mit Ammoniumhydroxyd und darauffolgende Fällung mit Essigsäure durchgeführt. Durch Ammoniumhydroxyd werden Kieselsäure und die in Ammoniumhydroxyd unl. Basen abgeschieden. Die mit Essigsäure abgeschiedene tellurige S. wird in NaOH gel. und wieder durch Essigsäure ausgefällt; hierbei werden Cu u. andere Metalle, deren Hydroxyde in NaOH unl. sind, entfernt. Wird die Fällung mit Essigsäure und das Trocknen der tellurigen S. ohne Erwärmen ausgeführt, so ist die erhaltene tellurige S. ll. in Alkalihydroxyden. Werden diese Operationen aber unter Zuhilfenahme von Wärme ausgeführt, so neigt das Prod. dazu, in Alkalihydroxyden ganz unl. zu sein. — Bei diesem Extraktionsprozeß schied sich nach der ersten Behandlung mit Ammoniumhydroxyd beim Stehen der alkal. Lsg. ein purpurfarbiges *Kupferammoniumtellurit* aus. Ähnlich aussehende Salze werden erhalten durch Stehen einer kupfersalzhaltigen, ammoniakal. Lsg. von telluriger S. über H_2SO_4 und in Ggw. von Natronkalk; ferner durch langsamen Zusatz (unter Rühren) von Essigsäure zu einer ammoniakal. Lsg. von telluriger S. und Kupferchlorid; der so erhaltene Nd. von der Zus. TeO_2 83,84%, CuO 4,63%, NH_3 5,22%, H_2O 6,10% ist ll. in W., unl. in Essigsäure u. 50%ig. A.; beim Erhitzen auf 140° verliert er ein Drittel des Gesamt- NH_3 und wird blau. Eine B. ähnlicher Salze mit anderen Metallen als Cu (Ni, Co, Zn, Cd u. Ag) konnte nicht festgestellt werden. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 36. 399—400. Oktober. Kent Chem. Lab. YALE Univ.)

BLOCH.

Walter Wahl, *Optische Untersuchung verfestigter Gase. III. Die kristallinen Eigenschaften von Chlor und Brom.* (Ztschr. f. physik. Ch. 84. 746—52. 7/10. — C. 1913. II. 480.)

LEIMBACH.

Ernst Beckmann und Otto Faust, *Über das Explodieren von Jodstickstoff unter dem Einfluß akustischer Wellen.* CHAMPION und PELLET (C. r. d. l'Acad. des sciences 75. 210) soll es gelungen sein, Jodstickstoff, welcher mit einem Goldschlägerhäutchen umwickelt auf die Saiten eines Kontrabasses gebracht war, dadurch zur Explosion zu bringen, daß diese Saite oder auch eine andere Saite durch Anstreichen in Vibration versetzt wurde. Die Vff. prüften diese Resultate nach. Der benutzte Jodstickstoff wurde erhalten, indem entweder eine mit Jod gesättigte Bromwasserlsg. mit Ammoniak gefällt und der Nd. gut ausgewaschen, oder indem Jodpulver in einem Mörser mit fl. Ammoniak behandelt, der Nd. ein paarmal mit Ammoniak gewaschen und sodann mit A. und Ä. getrocknet wurde. Der so erhaltene Jodstickstoff war schon nach einer Viertelstunde außerordentlich explosiv. Er wurde teils in der gleichen Weise behandelt wie von CHAMPION und PELLET, teils wurde eine Glasröhre, in welcher sich Jodstickstoff befand, mit Hilfe einer Galtonpfeife angeblasen; weiter wurde frischer Jodstickstoff auf einer Wattenunterlage auf einen Amboß gelegt und der Amboß durch kräftige Hammerschläge zum Schwingen und Tönen gebracht. Die Verss. haben aber gelehrt, daß auch durch ziemlich intensive akustische Schwingungen Jodstickstoff, der bei der geringsten Berührung explodiert, nicht zur Detonation zu bringen war. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3167—68. 25/10. [12/9.] Kaiser Wilhelm-Inst. f. Chemie. Berlin-Dahlem.)

BLOCH.

J. D'Ans und O. Wedig, *Ammoniumperoxyde.* Bei einer Nachprüfung der Angaben von MELIKOW und PISSARSHEWSLI (C. 98. I. 233. 656. 878) gelang den Vff. auch die Darst. des reinen *Ammoniumperoxyds*, $(NH_4)_2O_2$. Das Ammoniak ist demnach befähigt, mit dem Hydroperoxyd die beiden einfachen Verbb. $(NH_4)_2O_2$ und NH_4O_2H zu geben, welche seinen beiden einfachen Hydraten $(NH_4)_2O$ und NH_4OH analog zusammengesetzt sind. — Leitet man trockenes NH_3 in eine absolut

äth. Lsg. von H_2O_2 (etwa 98% ig.), welche auf etwa -10° gekühlt ist, so scheiden sich Krystalle von $\text{NH}_4\text{O}_2\text{H}$ ab, welche bei etwa $+14^\circ$ schm. Bei längerem Einleiten von NH_3 schm. die Krystalle, und es bildet sich eine schwere ölige Schicht, welche bei etwa -40° gefriert. Die so erhaltenen, mit gekühltem Ä. gewaschenen Krystalle sind nach der Analyse mit $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 , $\frac{1}{10}$ -n. KMnO_4 und $\frac{1}{10}$ -n. NaOH nichts anderes als die Verb. $(\text{NH}_4)_2\text{O}_2$. Dieses beginnt schon bei -10° sich unter Gasentw. zu zers. und schm. bei etwa -2° ; es l. sich unzers. ein wenig in Ä. — Leitet man NH_3 in kräftigem Strom in äth. H_2O_2 -Lsg. ein, so entsteht sofort das Öl ohne Zwischenbildung von $\text{NH}_4\text{O}_2\text{H}$. $(\text{NH}_4)_2\text{O}_2$ gibt leicht NH_3 ab und geht zunächst in $\text{NH}_4\text{O}_2\text{H}$ über. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3075—76. 25/10. [17/9.] Chem. Ind. Techn. Hochschule Darmstadt.)

BLOCH.

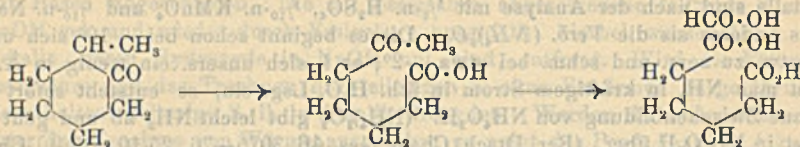
J. Danysz, *Experimentelle Untersuchungen über die β -Strahlen der Familie des Radiums*. Vf. berichtet ausführlich über die Ergebnisse seiner Unterss. über die β -Strahlen der Radiumelemente; zum Teil ist über diese Resultate schon referiert worden (vgl. C. r. d. l'Acad. des Sciences 153. 339; C. 1911. II. 1207 und Le Radium 10. 4; C. 1913. I. 1182). In der vorliegenden Arbeit wird folgendes Resumé gegeben: Radium B u. C emittieren mindestens 27 verschiedene β -Strahlenbündel. Die Geschwindigkeiten von 25 dieser β -Strahlengruppen sind wohl definiert und konnten mit einer Genauigkeit von ca. 1% bestimmt werden. Die zwei schnellsten β -Strahlenbündel sind weniger gut bekannt; das eine besitzt eine Geschwindigkeit, die der Lichtgeschwindigkeit sehr nahe kommt (99,8%). Radiumemanation emittiert keine β -Strahlen, die imstande wären, Glas von mindestens 0,01 mm Dicke zu durchdringen. Radium A sendet überhaupt keine β -Strahlen aus. Die β -Strahlenemission des Radium D umfaßt 4 verschiedene Gruppen mit gut definierter Geschwindigkeit. Radium E emittiert ein nicht homogenes Bündel. Die Verlangsamung, die ein β -Strahlenbündel beim Durchgang durch Materie erleidet, hängt in erster Annäherung nur vom Gewicht des durchstrahlten Schirmes pro qcm ab, nicht dagegen von der Natur des letzteren. Diese Verlangsamung ist bei einem gegebenen Schirm für langsame Strahlen beträchtlicher als für schnelle Strahlen. Auf ein α -Teilchen des Ra C kommen beim Radium B und C, die sich im Gleichgewicht mit Emanation befinden, 3—4 β -Teilchen, d. h. ein Atom Ra B oder Ra C kann nicht mehr als 2 β -Teilchen emittieren. Die Tatsache, daß eine kleine Anzahl von Elektronen eine so große Anzahl von Strahlenbündeln erzeugt, führt zu dem interessanten Schluß, daß die Atome eines und desselben Radioelements untereinander verschieden sein müssen. Im Falle des Ra C kann die Energie, mit der die Atome ihre β -Teilchen ausstoßen, im Verhältnis von 16:3 variieren. (Ann. Chim. et Phys. [8] 30. 241—320. Okt.)

BUGGE.

Organische Chemie.

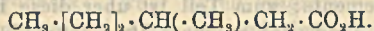
Giacomo Ciamician und P. Silber, *Chemische Lichtwirkungen*. XXVII. *Autooxydationen V*. (26. Mitteilung: vgl. S. 136.) Berichtet wird über das Verhalten einiger Ketone und Cycloketone im Licht bei Ggw. von Sauerstoff. Der O wirkt auf die Verb. entsprechend der Hydrolyse ein, welche den Autooxydationsprozeß begleitet. Eine Ausnahme machen Methylheptanon, das im Licht nicht hydrolysiert wird (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1349; C. 1910. II. 81) und Aceton. Aceton, Belichtungsdauer 5 Monate, liefert Formaldehyd und Essigsäure. Cyclohexanon liefert Adipin- und n. Capronsäure. — Adipinsäure, F. 152—153°. — α -Methylcyclohexanon liefert Ameisensäure, Önantssäure, Adipinsäure und Acetylvaleriansäure. — Acetylvaleriansäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ (WALLACH).

LIEBIGs Ann. 329. 377; C. 1904. I. 517), F. 31—33°; Semicarbazon, Krystalle aus Essigester, F. 147°. — α -Methylcyclohexanon oxydiert sich demnach analog wie Menthon im Licht unter B. der entsprechenden Ketonssäure, die sich dann ihrerseits weiter zu Adipinsäure und Ameisensäure oxydiert. — *m*-Methylcyclohexanon

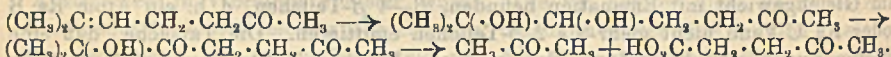


wird weniger angegriffen. Es liefert eine *Heptylsäure*, $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$, identisch mit der durch Hydrolyse entstehenden (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1077; C. 1908. I. 1460).

Daraus ergibt sich, daß die Ringöffnung bei der Hydrolyse und bei der Autoxydation an derselben Stelle erfolgt ist. Konstitution also:



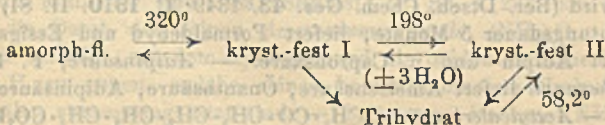
Analog folgt aus der Identität der außerdem gebildeten Dicarbonsäure mit dem in gleicher Weise entstandenen Prod. aus *p*-Methylcyclohexanon die Konstitution dieser Verb. als einer *Pimelinsäure*, $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4 = \text{HO}_2\text{C} \cdot [\text{CH}_2]_2 \cdot \text{CH}(\cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, F. 97°. Außerdem wurde, jedoch nicht völlig rein, erhalten die Oxyssäure, bezw. das schon von SEMMLER beschriebene Lacton (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 25. 3516). — *p*-Methylcyclohexanon lieferte die Heptylsäure, $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$, Kp. 217 bis 219° (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1078; C. 1908. I. 1460), Pimelinsäure und das oben beschriebene Lacton. — *Methylheptonon* lieferte CO_2 , Aceton, Ameisensäure, Essigsäure, Lävulinsäure und ein Öl, welches hauptsächlich das Ketonglykol, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\cdot \text{OH}) \cdot \text{CH}(\cdot \text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, u. teilweise vielleicht auch das Oxydiketon, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\cdot \text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2$, enthielt. Durch Kochen mit verd. H_2SO_4 nach HARRIES (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 1183) wurde aus dem Öl das *Diketon*, $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, Kp.₁₇ 94—104°, erhalten; Semicarbazon, F. 201°. Dioxim, F. 137° (HARRIES, F. 132°). Methylheptonon zerfällt also nach folgendem Schema:



(Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3077—84. 25/9. [2/10.] Bologna.)

CZENSNY.

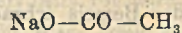
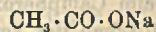
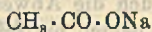
D. Vorländer und Otto Nolte, Zwei isomere Formen des wasserfreien Natriumacetats. Das unterhalb 100° beim Schmelzen von *Natriumacetat*trihydrat entstehende oder aus der Schmelze beim Abkühlen krystallisierende Salz ist, entgegen den bisherigen Angaben in der Literatur, kein wasserärmeres Hydrat von konstanter Zus., sondern wasserfreies Natriumacetat, verunreinigt mit wechselnden Mengen Trihydrat. Niedere Hydrate lassen sich nicht nachweisen. Dagegen kommt das wasserfreie Salz in 2 isomeren Formen vor. Die beim Abkühlen der amorphen Schmelze zuerst auftretende Form wurde Salz I, die andere Salz II genannt. Natriumacetat I, das bisher bekannte, ist gemäß seinem Verhalten unter dem Polarisationsmikroskop wahrscheinlich monoklin, das andere ist rhombisch (BOEKE). Bei 198° (vorläufige Best.) geht Natriumacetat II in I über. Die Umwandlung ist



enantiotrop; die Rückverwandlung von I in II erleidet weitgehende Verzögerung, so daß beide Salze monatelang bei Zimmertemp. nebeneinander bestehen können. Der Zersetzungspunkt des Trihydrats in W. + Salz II ist 58,2°.

Eine krystallinisch-fl. Form ist nicht vorhanden. Aus sd. absol. A. oder Methylalkohol krystallisiert nur Salz II aus, und zwar: Blättchen oder Tafeln aus A.; 100 cem der gesättigten Lsg. bei 18° enthalten 1,05 g Salz; fast alkoholfreie Krystalle aus CH₃OH, 100 cem der gesättigten Lsg. bei 18° enthalten 11,8 g Salz. Auch durch Schmelzen von Trihydrat mit wenig W. auf dem Wasserbade u. Abkühlen wird Salz II in rechteckigen, prismatischen Tafeln gewonnen (verunreinigt mit etwas Trihydrat), auch erhalten als weißes Pulver oder weiße, doppelbrechende, krystallinische M., verwandelt sich an feuchter Luft unter W.-Aufnahme in das Trihydrat und zerfließt zuletzt. Unterscheidung beider wasserfreien Salze unter dem Polarisationsheizmikroskop: Salz II zeigt beim Erhitzen vor dem Schmelzen eine ziemlich rasch verlaufende Umwandlung (die schwach doppelbrechenden Tafeln oder Blättchen nehmen lebhaftere Polarisationsfarben an), Salz I wird beim Erhitzen nicht verändert. Die Umwandlung von Salz I in II geht unter 190° sehr langsam vor sich, oberhalb 200° wesentlich schneller, bei noch höherer Temp. fast momentan. Die Wasseraufnahme erfolgt bei Salz II rascher als bei I. Salz II hatte nach 16 Stdn. bei 15° 79%, I nur 43% der theoretischen W.-Menge (berechnet auf Trihydrat) aufgenommen.

Wie Verss. über die PERKINSche Zimtsäuresynthese beweisen, ist das *wasserfreie Salz II* ein besseres Kondensationsmittel als das bisher verwandte geschm. Salz; ein für synthetische Zwecke brauchbares Prod. wird gewonnen durch Entwässern von Trihydrat am besten bei 120—160°. Zur Erklärung dieses als Polymorphie gedeuteten Auftretens zweier verschiedenen Formen des wasserfreien Salzes nehmen Vf. eine intramolekulare Verschiedenheit in der Energieverteilung zwischen den einzelnen Teilen des Mol. an, welche ihrerseits wieder zu variablen äußeren Intensitätsdifferenzen in den Attraktionskräften zwischen gleichartigen Mol. führen. Diese Intensitätsdifferenzen hinwiederum bedingen eine verschiedenartige Zusammenlagerung der Mol. u. dadurch die polymorphen Erscheinungen. Für den Zusammentritt zweier Mol. könnte man z. B. an folgende Formulierung denken:



Natürlich ist statt der Bezeichnung der Valenzen durch Striche u. punktierte Linien ein ziemlich kompliziertes Kraftlinienfeld als Ausdruck der zwischen den einzelnen Atomen tätigen Affinitätskräfte zu denken. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3199—3212. 25/9. [1/10.] Halle. Chem. Inst. d. Univ.) CZENSNY.

A. Werner und M. Basyrin, *Über die optisch-aktiven Dimethylbernsteinsäuren*. Auf Grund der Tatsache, daß die Bromid-d-tartrate der beiden aktiven Triäthylendiaminkobaltreihen große Eigenschaftsunterschiede aufweisen, haben Vf. dieselbe Rk. auch auf andere zweibasische SS. mit 2 as. C-Atomen ausgedehnt, und zwar zunächst zur Spaltung der *Dimethylbernsteinsäure* benutzt. Die beiden isomeren inaktiven Bernsteinsäuren wurden nach ZELINSKY aus α -Brompropionsäureester dargestellt, F. 127, bzw. 195°, und ihre Ag-Salze mit *aktivem Triäthylendiaminkobaltibromid*, $[\text{Co en}_3]\text{Br}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ — durch Einw. von Äthylendiamin auf Praseochlorid, bzw. -nitrat, Umsetzung mit NaBr u. Spaltung des entstandenen Bromids mittels des Bromidtartrats nach Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 121; C. 1912. I. 640 — umgesetzt. Die hochschm. S. wurde nicht gespalten, erwies sich also als Mesoform, die niedrig schm. S. lieferte zwei Salze. — *d-Triäthylendiaminkobaltibromid*

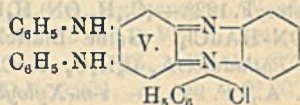
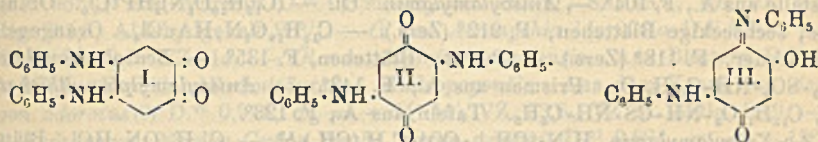
l-dimethylsuccinat, Krystalle aus h. W., weniger l. in W. — *d*-Triäthylendiamin-kobaltibromid-*d*-dimethylsuccinat, Sirup, leichter l. in W. — Durch Spaltung mit AgNO₃-Lsg. u. Behandeln des entstandenen Gemisches von Ag-Succinat u. AgBr mit der berechneten Menge HCl, daraus die freien aktiven SS. — *d*-Dimethylbernsteinsäure, Krystalle aus A., F. 135° (im vorgewärmten Heizbad, durch längeres Erwärmen sinkt der F. auf ca. 125°); $[\alpha]_D = +7,8$ (in 5%ig. Lsg.); auch durch Trocknen oberhalb 80° tritt F.-Erniedrigung ein. — *l*-Dimethylbernsteinsäure, Krystalle, F. 135°; $[\alpha]_D = -8$ (in 5%ig. Lsg.). (Die *d*-Säure war vielleicht noch nicht vollkommen rein.) (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3229—32. 25/9. [13/10.] Zürich. Univ.-Lab.) CZENSNY.

B. L. Vanzetti, Über die Bildungswärme organischer Additionsverbindungen. II. Racemate. Wie aus den bisherigen Unterss. hervorgeht, ist die Racematbindung ziemlich schwach, so daß oberhalb einer gewissen Temp. oder in Lsg. von einer gewissen Verdünnung ab das Racemat völlig in seine Komponenten gespalten ist. Bestimmt man nun die Lösungswärme eines Racemates und, getrennt davon, diejenige eines mechanischen Gemisches der beiden optisch-aktiven Komponenten, so erhält man in der Differenz beider Bestst. die *Bildungswärme des Racemates aus seinen Komponenten*, bezogen auf den festen Zustand, also unabhängig von der Ggw. u. der Natur des angewendeten Lösungsmittels. In dem vom Vf. gewählten Falle vereinfacht sich die Best. noch dadurch, daß beide optischen Antipoden dieselbe molekulare Lösungswärme besitzen; aber für die Best. genügt auch eine der beiden Komponenten und das Racemat, weil man annehmen kann, daß in den verdd. Lsgg. das Racemat völlig in seine Bestandteile zerfallen ist. In allen Fällen, wo die Existenz des Racemates feststeht, liefert die Methode quantitative Ergebnisse, dagegen hat sie in den zweifelhaften Fällen, wo man nicht entscheiden kann, ob ein Racemat oder eine feste Lsg. vorliegt, doch wenigstens einen gewissen orientierenden Wert, wenn man sich klar macht, daß die Racematbildung stets ein exothermer, die Lsg. (auch bei B. der festen Lsgg.) in den meisten Fällen ein endothermer Prozeß ist. Die Bestst. wurden mit Wein-, bezw. Traubensäure-dimethylester, mit Campher u. mit Campheroxim durchgeführt; bei den Tartraten und beim Campheroxim wurde auch die Abwesenheit jedes thermischen Effektes beim Mischen der verd. Lsgg. der beiden optischen Antipoden festgestellt und dadurch der Beweis erbracht, daß das Racemat in der verd. Lsg. vollständig in die Komponenten zerfallen ist. (Experimentelle Daten s. Original.)

d-Weinsäuremethylester, Lw. (= molekulare Lösungswärme; vgl. auch des Vf. I. Mitt.: Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22. I. 103; C. 1913. I. 1417) = -5,392 Cal. — *d*-Weinsäuremethylester + *l*-Weinsäuremethylester, Lw. = -5,396 Cal. (die geringe Differenz liegt im Rahmen der Versuchsfehler). — Traubensäuredimethylester, Lw. = -12,350 Cal. (Mittel aus 4 Bestst.) Differenz = *Bildungswärme der Traubensäure* = +1562 cal. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22. II. 328—31. 5/10. [23/9.*] Padua. Allg. Chem. Inst. d. Univ.) CZENSNY.

F. Kehrman und Marcelien Cordone, Über Anilinochinone und Azinderivate derselben. Die Vf. haben die beiden festen Modifikationen des *o*-Chinons untersucht. Messungen des Oxydationswertes nach dem entsprechend abgeänderten Verf. von WILLSTÄTTER u. MAJIMA (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1171; C. 1910. I. 1896) haben gezeigt, daß die rote Modifikation holochinoid ist. Entgegen der Ansicht WILLSTÄTTERS ist die zweite labile Modifikation nicht farblos, sondern hellgrün. Es handelt sich hier um dimorphe Formen desselben Körpers, die identische Lsgg. geben. Beiden Formen kommt die Diketonformel zu. — Läßt man die hellgrüne, äth. Lsg. des Chinons in PAe. eintropfen, so tritt in dem Maße, als sich

hellgrüne Nadeln abscheiden, Entfärbung ein. Die Lsg. der roten Modifikation in k. Eg. erscheint in dünnen Schichten olivgrün, in dicken rot. — 4,5-Dianilino-1,2-chinon (I). Aus Brenzcatechin und Anilin in Eg. mittels Ag_2O in Eg. neben dem Dianilinochinonanilid. Braunrote, glänzende Krystalle aus A., F. 193° ; unl. in W., zl. in A. mit gelbroter Farbe; l. in k. verd. H_2SO_4 mit bordeauxroter Farbe, in konz. H_2SO_4 mit olivgrüner Farbe, die beim Zusatz von viel W. in Rot übergeht. Beim Kochen mit verd. Alkalien entsteht das symm. Dioxychinon. Hiernach kommt der Dianilinoverb. eine der drei Formeln I, II. oder III. zu. Da das Dianilinochinon (II) und das Anilinoxychinonanilid (III.) bereits bekannt sind, bleibt für die vorliegende Dianilinoverb. nur die Formel I. übrig. — 2,3-Dianilinophenazin (IV.). Aus dem Dianilinochinon u. salzsaurem o-Phenylendiamin in sd. A. Orange-gelbe, messingglänzende Krystalle mit 1 Mol. A. aus A., F. $218-219^\circ$; verliert beim Liegen den Glanz und wird opak; unl. in W.; l. in A. mit orangegelber Farbe, die auf Zusatz von konz. NaOH olivgrün mit roter Durchsicht wird; l. in konz. H_2SO_4 mit violetter Farbe, die auf Wasserzusatz rotviolett wird.



2-Anilinophenylaposafranin (V.). Aus Dianilino-o-chinon u. salzsaurem o-Aminodiphenylamin in A. in Ggw. eines Tropfens verd. H_2SO_4 . Die freie Base schm. bei $235-237^\circ$. — 2-Anilino-

3-oxyphenazin (VI.). Aus Anilinoxychinon und salzsaurem o-Phenylendiamin in sd. A. Bräunlichrote Nadeln aus A., zers. sich oberhalb 200° , ohne zu schmelzen; unl. in W., l. in A. mit orangegelber Farbe; l. in verd. NaOH mit goldgelber Farbe, in konz. H_2SO_4 mit grüner Farbe, die auf Wasserzusatz rot wird. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3009—14. 25/10. [28/8.] Lausanne. Org. Lab. d. Univ.) SCHMIDT.

K. A. Böttcher, Zur Kenntnis der ϵ -Aminoketone. Die Unterss. von GABRIEL (vgl. u. a. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1249; C. 1909. I. 1693) über die ϵ -Aminoketone, $\text{R}\cdot\text{CO}\cdot[\text{CH}_2]_5\cdot\text{NH}_2$, werden fortgesetzt. Folgende Aminoketone: Toluylamylamin, Anisoylamylamin, o-, m- und p-Xyloylamylamin, Veratroylamylamin, 1,3- und 1,4-Dimethoxybenzoylamylamin werden beschrieben. Diese Aminoketone geben wohlcharakterisierte Salze. Wie am Toluylamylamin und Anisoylamylamin festgestellt wird, werden aus den Chlorhydraten durch KOH die Aminoketone selbst erhalten; die B. einer cyclischen um 1 Mol. W. ärmeren Base tritt nicht ein. Die oben genannten Aminoketone bleiben bei der Reduktion unverändert, im Gegensatz zu dem ϵ -Aminoamylmethylketon und dem ϵ -Aminocaprophenon, die unter gleichen Bedingungen cyclische Basen, 2-Methylhexamethylenimin, bezw. 2-Phenylhexamethylenimin, liefern.

Das ϵ -Toluylamylamin, $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}[\text{CH}_2]_5\cdot\text{NH}_2$, entsteht, wenn man Benzoyl- ϵ -leucylchlorid in Toluol mit AlCl_3 behandelt und das Reaktionsprod. mit Eg. und rauchender HCl im Cumolbade erhitzt, oder wenn man die Phthalylverb. des Aminoketons (s. u.) mit wss. KOH kocht und die erhaltene Phthalamidsäure mit

HCl erhitzt. Krystalle, F. 39—40°; Kp.₁₅ 185—189°; l. in W. mit alkal. Rk. — $C_{13}H_{19}ON \cdot HCl$. Rhomboeder aus Methylalkohol, F. 163°. — $(C_{13}H_{19}ON)_2H_2PtCl_6$. Orangegelbes Krystallpulver, F. 211° (Zers.). — $C_{13}H_{19}ON, HAuCl_4$. Gelbe Rhomboeder, F. 114—116° (Zers.). — *Pikrat*. Gelbe Krystalle, F. 148°. — *Phthalylimido-capronsäure*, $C_8H_4O_2 : N \cdot [CH_2]_5 \cdot CO_2H$. Aus Phthalsäureanhydrid und ε -Aminocapronsäure, die man durch Erhitzen von Benzoyl- ε -leucin mit HCl auf ca. 170° erhält. Gibt mit PCl_5 ein krystallinisches Chlorid. — *Phthalylverb. des Toluylamylamins*, $C_8H_4O_2 : N \cdot [CH_2]_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Aus dem rohen Phthalylimido-capronylchlorid, Toluol und $AlCl_3$. Prismen aus A., F. 134°. — *Benzolsulfonylverb. des Toluylamylamins*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot [CH_2]_5 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. Tafeln aus A., F. 135—136°; unl. in KOH. Gibt beim Kochen mit 33%ig. KOH ein öliges K-Salz. — *Benzolsulfonyl- ε -aminocaprophenon*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot [CH_2]_5 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. Tafeln aus A., F. 84—85°. Zeigt gegen Alkalien das gleiche Verhalten wie die Tolyverb.

ε -Anisoylamylamin, $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot [CH_2]_5 \cdot NH_2$. — *Phthalylverb.*, $C_8H_4O_2 : N \cdot [CH_2]_5 \cdot CO \cdot C_7H_7O$. Aus ε -Phthalimidocapronylchlorid, Anisol und $AlCl_3$. Blättrige Krystalle aus A., F. 104°. — *Anisoylamylamin*. Öl. — $(C_{13}H_{19}O_2N)_2H_2PtCl_6$. Orangegelbe, sechseckige Blättchen, F. 212° (Zers.). — $C_{13}H_{19}O_2N, HAuCl_4$. Orangegelbe Rhomboeder, F. 118° (Zers.). — *Pikrat*. Blättchen, F. 135°. — *Benzolsulfonylverb.*, $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_{13}H_{17}O_2$. Prismen aus A., F. 142°. — *Anisoylamylphenylthioharnstoff*, $C_{13}H_{19}O_2 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$. Tafeln aus A., F. 123°.

2-*o*-Xyloylamylamin, $H_2N \cdot [CH_2]_5 \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. — $C_{14}H_{21}ON, HCl$. Blätter aus Essigester, F. 122°. — $(C_{14}H_{21}ON)_2H_2PtCl_6$. Orangefarbene Blättchen, F. 214° (Zers.). — $C_{14}H_{21}ON, HAuCl_4$. Gelbe Blättchen, F. 129° (Zers.). — *Pikrat*. Blättchen, F. 142°. — *Phthalylverb.*, $C_8H_4O_2 : N \cdot C_{14}H_{19}ON$. Büschelförmig angeordnete Lineale aus absol. A., F. 92°. — ε -*m*-Xyloylamylamin, $NH_2 \cdot [CH_2]_5 \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3)_3$. — $C_{14}H_{21}ON, HCl$. Hygroskopische Nadeln aus Essigester, F. 88—90°. — $(C_{14}H_{21}ON)_2H_2PtCl_6$. Orangefarbene Nadeln, F. 208° (Zers.). — $C_{14}H_{21}ON, HAuCl_4$. Rechteckige, gelbe Tafeln, F. 99° (Zers.). — *Pikrat*. Gelbe Tafeln, F. 136°. — *Phthalylverb.* $C_{22}H_{23}O_3N$. Lanzettförmige Krystalle, F. 71°. — ε -*p*-Xyloylamylamin, $H_2N \cdot [CH_2]_5 \cdot CO^2 \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. — $C_{14}H_{21}ON, HCl$. Hexaeder aus absol. A., F. 86—87°. — $(C_{14}H_{21}ON)_2H_2PtCl_6$. Orangegelbe Nadeln, F. 206° (Zers.). — $C_{14}H_{21}ON, HAuCl_4$. Gelbe Blätter, F. 125° (Zers.). — *Pikrat*. Nadeln, F. 122°. — *Phthalylverb.* $C_{22}H_{23}O_3N$. Nadeln aus absol. A., F. 82°. — ε -*Veratroylamylamin*, $H_2N \cdot [CH_2]_5 \cdot CO \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$. — $C_{14}H_{21}O_3N, HCl$. Nadeln aus absol. A. + Essigester, F. 106° (Zers.). — $(C_{14}H_{21}O_3N)_2H_2PtCl_6$. Orangegelbe Nadeln, F. 205° (Zers.). — $C_{14}H_{21}O_3N, HAuCl_4$. Gelbe Nadeln, F. 165° (Zers.). — *Phthalylverb.* $C_{22}H_{23}O_3N$. Nadeln aus Essigester, F. 147°. — ε -1,3-Dimethoxybenzoylamylamin, $H_2N \cdot [CH_2]_5 \cdot CO^2 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$. — $C_{14}H_{21}O_3N, HCl$. Blättchen aus absol. A., F. 151—152°. — *Pikrat*, $C_{20}H_{24}O_{10}N_4$. Prismen, F. 167°. — $(C_{14}H_{21}O_3N)_2H_2PtCl_6$. Orangegelbe Nadeln, F. 220°. — $C_{14}H_{21}O_3N, HCl, 2AuCl_3$. Gelbe, blättrige Krystalle, F. 96°. — $C_{14}H_{21}O_3N, HAuCl_4 + H_2O$. Orangegelbe Prismen, F. 96°. — *Phthalylverb.* $C_{22}H_{23}O_5N$. Nadeln aus absol. A., F. 117°. — ε -1,4-Dimethoxybenzoylamylamin, $H_2N \cdot [CH_2]_5 \cdot CO^2 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$. — $C_{14}H_{21}O_3N, HCl$. Gelblichgrüne Nadeln aus Essigester, sintert bei 90°, ist bei 109° klar geschmolzen. — *Pikrat*, $C_{20}H_{24}O_{10}N_4$. Gelbe Rhomboeder, F. 151°. — *Phthalylverb.* $C_{22}H_{23}O_5N$. Lanzettförmige Krystalle aus A., F. 108—109°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3158—67. 25/10. [11/10.] Berlin. I. Univ.-Lab.) SCHMIDT.

Marcel Bachstsz, *Notiz über Vinylphthalimid*. Wie GABRIEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3085; C. 1911. II. 1776) gezeigt hat, gibt das α -Phthalimidisobutyrylchlorid bei der Vakuumdest. das β -Phthalimidopropen. In analoger Weise liefert das Phthalyl- α -alanylchlorid beim Erhitzen auf 190—200° unter 200 mm Druck das Vinylphthalimid, $C_8H_7O_2 : N \cdot CH : CH_2$, in wenig befriedigender Ausbeute. Tafeln,

F. 86°; ll. in h. W. u. den üblichen Lösungsmitteln; wl. in k. W.; ist mit Wasserdampf flüchtig. — *Phthalimido- α,β -dibromäthan*, $C_8H_4O_2 \cdot N \cdot CHBr \cdot CH_2Br$. Aus dem Vinylphthalimid mittels Br in Bzl. Nadeln aus Lg., F. 123—124°; zers. sich beim Aufbewahren. — Kocht man β -Bromäthylphthalimid mit einer alkoh. Lsg. von Phenolnatrium, so erhält man Phenoxäthylphthalimid. Vinylphthalimid wird nicht gebildet. — β -Oxyäthylphthalimid wird analog der für γ -Oxypropylphthalimid von GABRIEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 633; C. 1905. I. 805) gegebenen Vorschrift aus β -Bromäthylphthalimid dargestellt. Beim Erhitzen des Oxyäthylphthalimids mit P_2O_5 im Cumolbade entsteht Vinylphthalimid in sehr geringer Menge. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3087—89. 25/10. [9/10.] Berlin. Univ.-Lab.)

SCHMIDT.
 Schimmel & Co., *Ätherische Öle*. Einige in Buitenzorg destillierte Öle hatten folgende Konstanten: Öl von *Achasma Walang Val. (Amomum Walang Bl.)*. Aus Blättern D.²⁶ 0,850, $\alpha_D^{26} = -0^\circ 34'$, SZ. 10,1, VZ. 70, Aldehydgehalt 97%; aus Stengeln D.²⁶ 0,860, $\alpha_D = -0^\circ 58'$, SZ. 26, VZ. 75,6, VZ. n. Actlg. 285,6, Aldehydgehalt 96%; aus Wurzeln D.²⁶ 0,856, $\alpha_D = -0^\circ 30'$, SZ. 18,9, VZ. 70, VZ. n. Actlg. 285,6, Aldehydgehalt 96%. — Öl von *Acronychia laurifolia* D.²⁷ 0,909, $\alpha_D = +9^\circ 4'$, SZ. 0,8, VZ. 14. — Öl von *Alpinia malaccensis*. Aus Blättern D.²⁶ 1,03, VZ. 282,8. Enthält *Allozimtsäure*. — *Andropogonöle*. Aus dem Kraut von *Andropogon odoratus* (?) D.²⁶ 0,914, $\alpha_D = -34^\circ 44'$, VZ. 33,6, VZ. n. Actlg. 98,9. — Öl von *Andropogon Nardus Ceylon (maha naran pengiri)* D.²⁷ 0,884, $\alpha_D = -13^\circ 16'$, SZ. 3,7, VZ. 43,1, VZ. n. Actlg. 235,2. — Öl von *Andropogon Nardus Ceylon (lana batu)* D.²⁸ 0,915, $\alpha_D = -14^\circ 24'$, SZ. 5,6, VZ. 76,1, VZ. n. Actlg. 202,7. — Öl von *Andropogon procerus* (?) D.²⁶ 0,960, $\alpha_D = -11^\circ$, SZ. 1, VZ. 14, VZ. n. Actlg. 86,8. — Öl von *Ammomum Cardamomum* D.²⁶ 0,909, $\alpha_D = -0^\circ 20'$, SZ. 0,8, VZ. 14. — *Champacablättelöl (Michelia Champaca)*, D. 0,922, $\alpha_D = +12^\circ 30'$, SZ. 1,9, VZ. 25,2, VZ. n. Actlg. 63,5.

Ceyloncitronellöl. Neuerdings finden gewisse Benzinsorten (Automobilbenzin) zum Verfälschen dieses Öles Verwendung. — Öl von *Elionurus tripsacoides H. B. et K.* (Zentralamerika). Gelbes Öl, an Vetiveröl im Geruch erinnernd, D. 0,976, $\alpha_D = -10^\circ$, EZ. 10,5, VZ. n. Actlg. 42. Enthält als Hauptbestandteil ein Sesquiterpen. — Öl von *Eryngium foetidum*. D.²⁶ 0,905, $\alpha_D = +0^\circ 42'$, SZ. 29,5, VZ. 65, VZ. n. Actlg. 327.

Von R. T. Baker u. H. G. Smith (A research on the eucalypts of Tasmania, Hobart 1912) werden die Eigenschaften einer Reihe tasmanischer *Eucalyptusöle* angegeben. — In *Geraniumölen* sind Ester der Tiglinsäure enthalten, die für den Geruch des Öles jedenfalls von Bedeutung sind. Einige synthetisch dargestellte Tiglinsäureester hatten einen angenehmen, aber schwachen Geruch. — *Geranyltyglinat* (aus Geraniol, Tiglinsäurechlorid u. Pyridin in Bzl.), Kp., 149—151°, D.¹⁵ 0,9279, $\alpha_D = \pm 0^\circ$. — *Citronellyltyglinat*, Kp., 144—145°, D.¹⁵ 0,9090, $\alpha_D = +2^\circ 6'$. — *Phenyläthyltyglinat*, Kp., 139—140°, D.¹⁵ 1,0257, $\alpha_D = \pm 0^\circ$. — Öl aus frischem Kraut von *Hyptis suaveolens*, $\alpha_D = -16^\circ 18'$, SZ. 0,7, VZ. 14, VZ. n. Actlg. 31,7. — *Lugamol*, Kp. 245—255°, D.²⁶ 0,882, $\alpha_D = -10^\circ 12'$, SZ. 14,5, VZ. 15,7. — Öl aus Blüten von *Lantana Camera L.* Gelbe Fl. von wenig charakteristischem Geruch, D.¹⁵ 0,9274, $\alpha_D = +14^\circ 50'$, SZ. 0,9, EZ. 24,3; l. in wenig 95%ig. A., bei mehr als 0,5 Volumen Paraffinabscheidung. Um *Linaloeöle* auf einen Zusatz von *Schiuöl* zu prüfen, weist man den in Schiuölen immer enthaltenen *Campher* nach. Hierzu gibt man in einen Destillationskolben von 2 l Inhalt 50 g $KMnO_4$ und 300 ccm W. und läßt unter Eiskühlung langsam 10 g des zu untersuchenden Öles zutropfen. Das Öl wird unter starker Erwärmung gel. Nach beendeter Rk. wird der unverändert gebliebene *Campher* mit Wasserdampf übergetrieben. Reine *Linaloeöle* sind vollkommen campherfrei. — Öl aus Kraut von *Lophanthus anisatus*.

Braungrünes Öl von anisartigem Geruch, D_{15}^{20} 0,9640, $n_D^{20} = 1,51655$, SZ. 2,8, EZ. 14,0; l. in 1 Vol. und mehr 90%ig. A. Enthält viel *Methylchavicol*. — *Parthenoxylenole*, D_{20}^{20} 0,893, $\alpha_D = -17^\circ 4'$. Enthält viel *Cineol*. — Als Verfälschungsmittel für *Menthol* wird neuerdings *Acetanilid* benutzt. — Öl von *Piper aduncum*. D_{20}^{20} 0,856, $\alpha_D = -5^\circ 40'$, SZ. 1,2, VZ. 8,4, VZ. n. Actlg. 48,7.

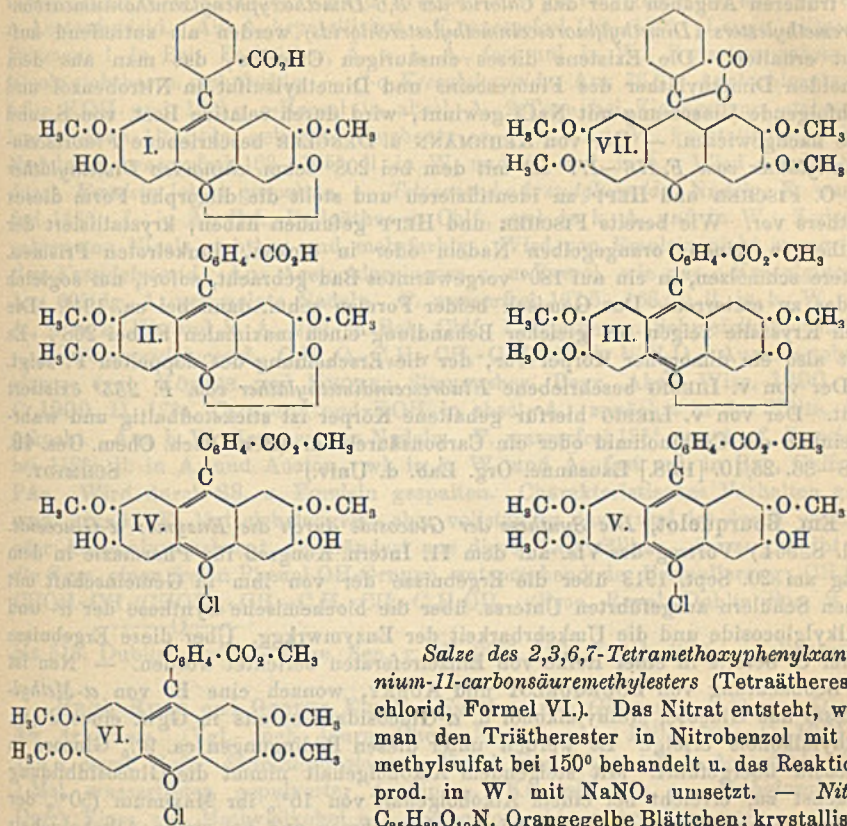
Bei der Behandlung von *Isopulegol* mit Natriumalkoholat im Autoklaven bei 210° wurde überraschenderweise ein Gemenge von *Citronellol* u. *Methylcyclohexanol* erhalten. Der Mechanismus dieser Rk. ist noch nicht ganz aufgeklärt.

Öl von *Prostanthera cineolifera*. Hellbraunes Öl von Cineolgeruch. D_{15}^{15} 0,9477, $\alpha_D = +3^\circ 58'$, $n_D^{20} = 1,47319$, SZ. 2,7, EZ. 17,4; l. in 1 Vol. u. mehr 80%ig. A. Nach R. T. Baker u. H. G. Smith (Journ. and Proceed. Royal Soc. of N. S. W. 46. 103) enthält das Öl *Essigsäure*, *Carvacrol*, *Thymol*, *Cuminaldehyd*, *p-Cymol* u. *Cineol*. — *Sandelholzöl*, *ostindisches*. Als Verfälschungsmittel wurden *Glycerinacetat* u. *Benzylalkohol* nachgewiesen. — *Schwarzkümmelöl*. Aus den Samen von *Nigella sativa* L.; braunes Öl, D_{15}^{15} 0,8855, $\alpha_D = +2^\circ 52'$, $n_D^{20} = 1,48378$, SZ. 1,9, EZ. 31,6, EZ. n. Actlg. 73,0; l. in 2 Vol. u. mehr 90%ig. A. — *Verbenaöl*, *spanisches*. An einem authentischen spanischen Verbenaöl wurde ermittelt: D_{15}^{15} 0,9239, $\alpha_D = -5^\circ 25'$, $n_D^{20} = 1,4907$; l. in 1 Vol. und mehr 80%ig. A.; 3% Aldehyd. Es wurde darin nachgewiesen: 10–15% *l-Limonen*, Spuren *Cineol*, ca. 30% Aldehyde u. Ketone, *Methylheptenon*, *Citral* und *Verbenon*, ca. 10% Alkohole, *d-Citronellol* und ein *Alkohol*, der im Geruch an Borneo u. Citronellol erinnert und auch im Cypressenöl vorkommt, ferner 40–45% *Sesquiterpenverb.* (ein KW-stoff und ein Alkohol). — Ein *Wurmsamenöl* (*amerikanisches*) war stark mit *Cineol* verfälscht.

Als Neuheiten werden beschrieben: Öl von *Croton gratissimus*. Grünliches Öl, im Geruch an *Calmus* erinnernd. — Öl von *Lavandula Burmanni* Benth. — Blätteröl: gelb, von citrolähnlichem Geruch, D_{15}^{15} 0,9131, $\alpha_D = -0^\circ 40'$, SZ. 2,9, EZ. 36,3; l. in 1,5 u. mehr Vol. 70%ig. A. Blütenöl: D_{15}^{15} 0,9309; $\alpha_D = +1^\circ 40'$, SZ. 1,9, EZ. 115,7; l. in 1,5 Vol. u. mehr 80%ig. A. Enthält anscheinend *Fenchon*. (Geschäftsbericht Okt. 1913. Miltitz bei Leipzig.) ALEFELD.

F. Kehrman und Richard Berg, *Über die Äther und Ester des Oxyhydrochinonphthaleins*. Der *Dimethyläther des Oxyhydrochinonphthaleins* (I.) entsteht neben dem *Trimethyläther* beim Erhitzen des Phthaleins in NaOH mit CH_3J unter Druck. Rotbraune Prismen mit 1 Mol. Methylalkohol aus Methylalkohol; verliert den Krystallmethylalkohol erst gegen 150° ; F. 270–271°; zl. in sd. W. mit orangegelber Farbe und grüner Fluorescenz; l. in konz. H_2SO_4 mit grünlichgelber Farbe u. grüner Fluorescenz. $NaHCO_3$ gibt eine gelbstichig-eosinrote, stark grün fluoreszierende Lsg. (B. des Carboxylsalzes); auf Zusatz von Lauge wird die Farbe röter, und die Fluorescenz noch stärker (B. des Dinatriumsalzes). — *Ag-Salz*. Rotbraune Krystalle, unl. in W. — *Trimethyläther* (II.). *Chinoide Form.* Orangegelbe Blättchen aus Methylalkohol; F. 257°; wl. in sd. W. mit gelber Farbe u. grüner Fluorescenz, ll. in sd. Methylalkohol mit orangegelber Farbe u. grüner Fluorescenz; l. in konz. H_2SO_4 mit grünlichgelber Farbe und grüner Fluorescenz; die Lsg. in NaOH zeigt die gleichen Erscheinungen, wie die Lsg. in W. Ist in k. Bzl. unl.; geht aber bei längerem Kochen damit völlig farblos in Lsg. Aus der h. konz. Lsg. scheiden sich in der Kälte bisweilen geringe Mengen des chinoiden Äthers, bisweilen fast farblose Krystalle des lactoiden Äthers ab. — *Triätherester* (III.). Aus dem *Trimethyläther*, Methylalkohol u. HCl. Orangegelbe, irisierende Blättchen aus Methylalkohol + Bzl., F. 271–272°; unl. in W. und k. verd. Alkalien; wl. in k. Methylalkohol und h. Bzl. mit orangegelber Farbe; l. in konz. H_2SO_4 mit grünlichgelber Farbe u. grüner Fluorescenz. Wird beim Erwärmen mit Alkalien unter B. des Triäthers verseift. — *Chlorid* (V.). Gelbe Nadeln. — *Diätherester* (Formel IV. des Chlorids).

Aus dem Diäther, Methylalkohol und HCl. Rote, methylalkoholhaltige Krystalle aus Methylalkohol, verliert den Methylalkohol bei Zimmertemp., F. 248°; wl. in h. W. mit gelblichroter Farbe; l. mit der gleichen Nuance in k. verd. Alkalien. — Chlorid. Gelbe Nadeln; wl. in verd. HCl; wird durch W. hydrolysiert.



Salze des 2,3,6,7-Tetramethoxyphenylxanthonium-11-carbonsäuremethylesters (Tetraätheresterchlorid, Formel VI.). Das Nitrat entsteht, wenn man den Triätherester in Nitrobenzol mit Dimethylsulfat bei 150° behandelt u. das Reaktionsprod. in W. mit NaNO_3 umsetzt. — Nitrat, $\text{C}_{25}\text{H}_{33}\text{O}_{10}\text{N}$. Orangegelbe Blättchen; krystallisiert gut aus Nitrobenzol + Ä., weniger gut aus W.;

l. in sd. W. mit orangegelber Farbe u. grünlichgelber Fluorescenz. Die wss. Lsg. reagiert neutral auf Lackmus, schmeckt bitter u. zugleich etwas salzig. NaHCO_3 verändert erst nach langem Stehen unter Abscheidung eines Nd. Na_2CO_3 entfärbt langsam; NaOH färbt zuerst blaugrün, worauf langsam Entfärbung eintritt. — Die Salze zeigen ähnliche Löslichkeitsverhältnisse in W. wie die Salze des Kaliums. So sind das Perchlorat und Chloroplatinat swl., Nitrat, Chlorat, Bichromat, Persulfat wl., Chlorid, Bromid, Jodid ll. — Perchlorat, $\text{C}_{25}\text{H}_{33}\text{O}_{11}\text{Cl}$. Orangegelbe Krystalle. — Pt-Salz, $(\text{C}_{25}\text{H}_{33}\text{O}_7\text{Cl})_2\text{PtCl}_4$. Orangerotes Krystallpulver; zl. in h. W., kaum l. in k. W. — Chlorat, Persulfat u. Bichromat werden aus dem Nitrat durch Umsetzung mit den entsprechenden K- oder Na-Salzen in krystallinischem Zustande erhalten, dagegen lassen sich Chlorid, Bromid, Jodid u. Carbonat nicht ausscheiden. — Lactoider Tetraäther (VII.). Aus dem Pentaäthernitrat in W. mittels NaOH . Farblose Prismen aus Methylalkohol, F. 202°; unl. in W., ll. in h. A. ohne Färbung; l. in konz. H_2SO_4 mit orangegelber Farbe u. grüner Fluorescenz. Wird aus der Lsg. in konz. H_2SO_4 durch W. nicht gefällt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3020—28. 25/10. [28/8.] Lausanne. Org. Lab. d. Univ.)

SCHMIDT.

F. Kehrmann, *Zur Beurteilung der Mitteilungen H. v. Liebig's über Resorcinbenzein und Fluorescein*. Der Vf. wendet sich gegen Ausführungen H. v. LIEBIGs (vgl. u. a. Journ. f. prakt. Ch. [2] 88. 26; C. 1913. I. 506), die sich auf frühere Unterss. des Vfs. über den in der Überschrift genannten Gegenstand beziehen. — Die früheren Angaben über das Chlorid des 3,6-Dimethoxyphenylxanthoniumcarbonsäuremethylesters (Dimethylfluoresceinmethylesterchlorids) werden als zutreffend aufrecht erhalten. Die Existenz dieses einsäurigen Chlorids, das man aus dem chinoiden Dimethyläther des Fluoresceins und Dimethylsulfat in Nitrobenzol und nachfolgende Umsetzung mit NaCl gewinnt, wird durch relative Best. von S. und Base nachgewiesen. — Der von KEHRMANN u. DENGLEDER beschriebene *Fluoresceindimethyläther vom F. 176—177°* ist mit dem bei 208° schm. chinoiden Dimethyläther von O. FISCHER und HEPP zu identifizieren und stellt die dimorphe Form dieses Diäthers vor. Wie bereits FISCHER und HEPP gefunden haben, krystallisiert der Diäther in feinen, orangegelben Nadeln oder in dicken, dunkelroten Prismen. Erstere schmelzen, in ein auf 180° vorgewärmtes Bad gebracht, sofort, um sogleich wieder zu erstarren. Das Gemisch beider Formen schm. dann bei ca. 194°. Die roten Krystalle zeigen bei gleicher Behandlung einen maximalen F. bei 208°. Es liegt also ein dimorpher Körper vor, der die Erscheinung des doppelten F. zeigt. — Der von v. LIEBIG beschriebene *Fluoresceindimethyläther vom F. 255°* existiert nicht. Der von v. LIEBIG hierfür gehaltene Körper ist stickstoffhaltig und wahrscheinlich ein Carbinolimid oder ein Carbonsäureimid. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3028—36. 25/10. [13/8.] Lausanne. Org. Lab. d. Univ.) SCHMIDT.

Em. Bourquelot, *Die Synthese der Glucoside durch die Enzyme: α -Glucoside*. (Vgl. S. 964.) Vortrag des Vfs. auf dem 11. Intern. Kongress für Pharmazie in dem Haag am 20. Sept. 1913 über die Ergebnisse der von ihm in Gemeinschaft mit seinen Schülern ausgeführten Unterss. über die biochemische Synthese der α - und β -Alkylglucoside und die Umkehrbarkeit der Enzymwrkkg. Über diese Ergebnisse ist im C. bereits in einer Reihe von Einzelreferaten berichtet worden. — Neu ist die Beobachtung von BOURQUELOT und AUBRY, wonach eine B. von α -Methylglucosid aus Glucose, Methylalkohol u. α -Glucosidase bereits in Ggw. eines 2%ig. Methylalkohols erfolgt. Es werden unter diesen Bedingungen ca. 9% Glucose in Glucosid übergeführt. Mit steigendem Alkoholgehalt nimmt die Glucosidbildung zunächst zu, erreicht bei einem Alkoholgehalt von 16% ihr Maximum (50% der Glucose treten in Rk.), um dann wieder abzunehmen und bei einem Alkoholgehalt von 32% gleich Null zu werden. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 8. 337—59. 16/10.)

DÜSTERBEHN.

Hugo Ryan, *Synthese von Glucosiden*. (Vgl. Proceedings Chem. Soc. 17. 90; Journ. Chem. Soc. London 79. 704; C. 1901. I. 1168; II. 121.) *Acetochlorglucose*. Durch Einw. von Acetylchlorid auf wasserfreie Glucose im geschlossenen VOLHARDSCHEN Rohr bei Zimmertemp. Farblose, halb feste M. — β, β -Naphthylglucosid, $C_8H_{11}O_6 \cdot O \cdot C_{10}H_7$. Aus 70 g Acetochlorglucose, 23 g β -Naphthol und 11 g KOH in absol. alkoh. Lsg. (3 Tage bei Zimmertemp., 45 Min. gekocht). Aus absol. A. krystallisiert. Gruppen von langen Nadeln, F. 184—186°; l. in A. u. in h. W., wl. in Aceton, fast unl. in PAe., Bzl., k. W. u. Ä. Schmeckt unangenehm. Wird durch verd. SS. und durch *Emulsin* leicht hydrolysiert. Beständig gegen verd. Alkali. — *Tetraacetyl- β, β -naphthylglucosid*, $C_{24}H_{26}O_{10}$. Beim Erhitzen von β, β -Naphthylglucosid mit wasserfreiem Na-Acetat u. Acetanhydrid. Nach Ablauf der Rk. in viel k. W. eingegossen; zuerst ölig, schnell krystallinisch erstarrend. Aus h. A. lange, verzweigte Nadeln, F. 134—136°; ll. in Bzl., Essigäther, Chlf., Ä. u. h. A., l. in k. A., swl. in k. W. Zwischen gekreuzten Nicols kaum sichtbar, durch *Emulsin* nicht spaltbar.

p-Kresylglucosid, $C_8H_{11}O_6 \cdot O \cdot C_6H_4CH_3$. Darst. 36 g Acetochlorglucose, 11 g

p-Kresol und 6 g KOH in absol. A. bleiben erst in Eiswasser, dann bei Zimmertemp. stehen; schließlich $1\frac{1}{2}$ Stde. gekocht. Ausbeute 40%. Nadeln, F. wasserfrei 175—177°. L. in A. und W., wl. in Aceton, swl. in Ä., Bzl., PAe. und Chlf. Wird durch SS. und durch Emulsin gespalten. — *Tetraacetyl-β-p-kresylglucosid*, $C_6H_7(C_2H_5O)_4O_5 \cdot O \cdot C_6H_4CH_3$. Beim Erhitzen des p-Kresylglucosids mit Na-Acetat u. Acetanhydrid. Aus A. krystallisiert. F. wasserfrei 119—120°. Lange, glitzernde Prismen; l. in Bzl., Essigäther, Ä. u. h. A., fast unl. in W. Zwischen gekreuzten Nicols sichtbar u. mehrfarbig. — *β-o-Kresylglucosid*. Aus 36,7 g Acetochlorglucose, 5,6 g KOH und 10,8 g o-Kresol in absol. A. 3 Tage bei Zimmertemp. stehen gelassen, dann $1\frac{1}{2}$ Stdn. gekocht. Ausbeute ca. 40%. Aus W. krystallisiert, schöne Nadeln, F. wasserfrei 163—165°; ll. in W. und A., swl. in Ä. Wird durch SS. u. durch *Emulsin* leicht gespalten. — *Tetraacetyl-o-kresylglucosid*. Nadeln, F. wasserfrei 143°. L. in Ä., Bzl., Essigäther u. Chlf., swl. in k. A. und in W. Zwischen gekreuzten Nicols sichtbar und mehrfarbig. Wird von *Emulsin* nicht angegriffen. — *β-m-Kresylglucosid*. Aus Acetochlorglucose u. m-Kresol, wie das o-Kresylglucosid. Aus 60%ig. A. verzweigte Nadeln. F. wasserfrei 167,5—168,5°; ll. in h. W. u. h. A., l. in k. W. und k. A., swl. in Bzl., Chlf., Essigäther u. Schwefelkohlenstoff.

β-Carvacrylglucosid, $C_6H_{11}O_5 \cdot C_6H_2 \cdot CH_3 \cdot C_6H_7OH + \frac{1}{2} H_2O$. Aus Acetobromglucose (vgl. KÖNIGS und KNORR, Sitzungsber. Bayr. Akad. Wiss. 1900. 103; C. 1900. II. 179), Carvacrol und KOH in absol. A., zunächst in der Kälte, dann gekocht. Aus h. W. Gruppen von Nadeln. F. wasserfrei 135°, unscharf, Erweichen bei 118°; ll. in A. und Aceton, wl. in k. W. und Ä., fast unl. in Bzl., Chlf. und PAe. Wird durch SS. u. *Emulsin* gespalten. Charakteristisches Verhalten gegen verd. Alkali. Es löst sich langsam aber vollständig darin und ist durch verd. SS. oder Ammoniumcarbonat unverändert aus dieser Lsg. fällbar. Daraus ergibt sich die Ggw. einer freien Phenol-OH-Gruppe, entsprechend der Formulierung: $CH_3OH \cdot \underbrace{CHOH \cdot CH \cdot (CHOH)_2}_{O} \cdot CH - C_6H_2 \cdot CH_3 \cdot C_6H_7OH$. (Proc. Royal Dublin Soc. 9. 508

bis 518. Dublin. Univ. College. Sep. v. Vf. 20/7. 1901. [19/4. 1901.] RIESSER.

Hugh Ryan and George Ebrill, *Synthese von Glucosiden. Einige Derivate der Arabinose*. (Vgl. auch Journ. Chem. Soc. London 1901. 706; C. 1901. II. 122 u. vorst. Ref.) *Acetochlorarabinose*. Durch Einw. von 4 Mol. Acetylchlorid auf 1 Mol. wasserfreier, gepulverter Arabinose. Krystallinisch. — *Methylarabinosid*. Durch Einw. von Methylalkohol auf Acetochlorarabinose bei Zimmertemp. während 4 Tagen u. Behandeln der Mischung mit Ag_2CO_3 . Blätterartige Krystallaggregate, aus h. Methylalkohol krystallisiert. F. wasserfrei 166—168°, nach Erweichen bei 159°. — *Carvacrylarabinosid*, $C_6H_5O_4 \cdot O \cdot C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot C_6H_7$. B. beim mehrtägigen Stehen von etwas mehr als äquivalenten Mengen Carvacrol und KOH mit Acetochlorarabinose in absol.-alkoh. Lsg. Lange Nadeln, aus W. krystallisiert. F. wasserfrei 119—120°. L. in A., Ä., Aceton und Chlf., ll. in h. W., wl. in k. W., unl. in Schwefelkohlenstoff und Toluol. — *β-Naphthylarabinosid*, $C_{15}H_{15}O_5$. Aus 3 g Acetochlorarabinose mit 0,6 g KOH und 1,5 g β-Naphthol in absol. A. Nach einem Tage bei Zimmertemp. wird kurz auf dem Wasserbade erhitzt, dann wieder 3 Tage stehen gelassen. Filtriert, nochmals $\frac{1}{2}$ Stde. gekocht und eingedampft. Aus absol. A. krystallisiert. Lang-verästelte, in Gruppen gestellte Nadeln, sichtbar u. mehrfarbig zwischen gekreuzten Nicols. F. wasserfrei 176—177°. Ll. in h. A., l. in k. A. und Essigäther, swl. in Bzl., Chlf., Ä., W. PAe.

o-Kresylarabinosid, $C_{15}H_{15}O_5$. Aus molekularen Mengen o-Kresol, KOH und Acetochlorarabinose in absol. A. Aus W. krystallisiert. Rosetten aus nadelartigen Krystallen. F. wasserfrei 124°. Sil. in h. W., l. in k. W., swl. in Chlf. u. Bzl., unl. in Ä. und CS_2 . Alle Arabinoside werden beim Kochen mit verd. H_2SO_4 ge-

spalten. (Proc. Royal Irish Acad., Sect. B. 24. 379. [22/6. 1903.]*) Dublin. Catholic Univ. School of Medicine. Sep. v. Vf.) RIESSER.

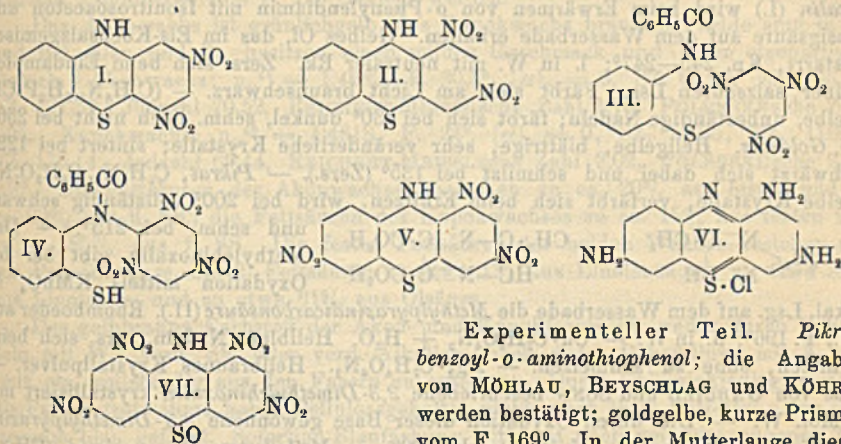
Hugh Ryan und George Ebrill, *Notiz über die Wirkung des Emulsins auf β -Glucoside*. (Vgl. vorst. (Ref.) Die Arabinoside sind auf dieselbe Weise erhalten worden wie die Glucoside, die gemäß ihrem Verhalten gegenüber Emulsin als β -Glucoside zu bezeichnen sind. Es sind demnach auch die entsprechenden Arabinoside β -Verbb. Die bisher dargestellten Arabinoside β -o-Kresylarabinosid, β -Carvacrylarabinosid und β,β -Naphthylarabinosid werden indessen von Emulsin nicht angegriffen. Bemerkenswert ist auch, daß die Tetraacetylderivate der Glucoside von Emulsin ebenfalls nicht gespalten wird, auch dann nicht, wenn man, wegen ihrer Schwerlöslichkeit in W., in einer wss.-alkoh. Lsg. arbeitet, die an sich die Emulsinwrkg. nicht hemmt. Das Verh. des Emulsins gegenüber den Glucosiden im weiteren Sinne (Hexosiden, Pentosiden) beruht also nicht nur auf der Konfiguration der Mol., sondern auch auf der chemischen Natur der Komponenten. Ein durch Emulsin leicht spaltbares Glucosid kann durch Einführung von Acetylgruppen ausspaltbar werden, und weiterhin scheint allgemein der Satz zu gelten, daß nur die Derivate vergärbaren Zucker, nicht aber die von unvergärbaren durch Emulsin gespalten werden. (Proc. Royal Irish Acad., Sect. B. 26. 53. 25/7. 1906. [27/6. 1906.] Dublin. Cathol. Univ. School of Med. Sep. v. Vf.) RIESSER.

Hugh Ryan und George Ebrill, *Synthese von Glucosiden: Einige Derivate der Xylose*. (Vgl. vorsteh. Ref.) Darst. von *Acetylchlorxylose*, $C_{11}H_{12}O_7Cl$. 5 g trockene Xylose werden mit 10,5 g Acetylchlorid in einem Rohr eingeschmolzen und bis zum Eintritt klarer Lsg. (2–3 Tage) in Eiswasser gehalten. Der Röhreninhalt wird in Chlf. gel., mit k. W. u. Sodalsg. gewaschen, über $CaCl_2$ getrocknet und das Chlf. im Vakuum verjagt. Der Rückstand kristallisiert auf Zusatz von absol. A. und wird aus Chlf.-Lsg. mit absol. A. umgefällt. F. 101°. L. in h. A., swl. in k. A. und k. Methylalkohol. — β - α -Naphthylxylosid, $C_{15}H_{16}O_5$. B. beim Schütteln von 0,7 g α -Naphthol mit 1,5 g Acetylchlorxylose und 0,28 g KOH in absol. alkoh. Lsg. Aus verd. A. umkristallisiert. Lange verzweigte Nadeln. F. wasserfrei 192–193° (Beginn des Erweichens 191°). Ll. in h. absol. A., l. in k. A. Sl. in Aceton u. Essigäther, fast unl. in Ä., CS_2 , Chlf. u. PAe. Wird durch SS., aber nicht durch Emulsin gespalten.

β -*Carvacrylxylosid*, $C_{15}H_{22}O_5$. B. aus äquimolekularen Mengen von KOH, Carvacrol u. Acetylchlorxylose in absol. A. bei Zimmertemp. mit nachfolgendem, kurzem Erwärmen. Aus h. W. umkristallisiert lange Nadeln. F., im Vakuum über H_2SO_4 getrocknet, 105°. L. in h. A., Ä., Chlf., Essigäther u. Aceton. Unl. in CS_2 . Löst sich in verd. Alkalien leichter als in W. — *Tetraacetylxylose*, $C_6H_8O_5(CH_3CO)_4$. Beim Schütteln von 1 g Acetylchlorxylose mit 0,8 g Silberacetat und 25 ccm Eisessig. Nach Filtrieren wird mit W. verd., alkal. gemacht u. das Acetylderivat mit Ä. extrahiert. Krystalle, aus Ä. umkristallisiert. F. 119° (STONE, Amer. Chem. Journ. 15. 653, findet 124°). Ll. in h. A., l. in Ä., Chlf., Essigäther u. Aceton, swl. in PAe. u. CS_2 . (Proc. Royal Dublin Soc. 11. 247. 13/1. 1908. [22/11. 1907.] Dublin. Catholic Univ. School of Medicine.) RIESSER.

F. Kehrmann und Ferd. Ringer, *Über die Konstitution des Dinitrothiodiphenylamins von Möhlau, Beyschlag und Köhres*. Die Nachprüfung der Verss. von MÖHLAU, BEYSLAG und KÖHRES (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 131; C. 1912. I. 581) ergibt, daß das von ihnen aus dem Pikrylderivat des Benzoyl-o-aminothiophenols mit NaOH erhaltene, als 2,4-Dinitrophenothiazin (2,4-Dinitrothiodiphenylamin) angesehene Prod. I. nicht isomer ist, sondern identisch mit dem Dinitrothio-

diphenylamin von KEHRMANN und SCHILD (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 2605; C. 99. II. 912); beide Prodd. zeigen die Konstitution des 1,3-Dinitrothiodiphenylamins (II.). Die einzig mögliche Erklärung für diesen Befund ist, daß trotz der Benzoylierung der Aminogruppe des o-Aminothiophenols diese und nicht, wie man a priori annehmen sollte, ausschließlich die Sulfhydrylgruppe mit dem Pikrylchlorid reagiert. Jedoch entstehen bei der Einw. von o-Aminothiophenol wie von dessen Benzoylderivat auf Pikrylchlorid Nebenprodd., welche höchstwahrscheinlich die an der Sulfhydrylgruppe substituierten Derivate (vgl. III.) sind. Auch das von MÖHLAU, BEYSCHLAG u. KÖHRES erhaltene 1,3-Diaminophenazthioniumchlorid ließ nicht den mindesten Unterschied gegenüber dem von KEHRMANN und SCHILD bei der Reduktion des 1,3-Dinitrothiodiphenylamins erhaltenen erkennen.



Experimenteller Teil. *Pikrylbenzoyl-o-aminothiophenol*; die Angaben von MÖHLAU, BEYSCHLAG und KÖHRES werden bestätigt; goldgelbe, kurze Prismen vom F. 169°. In der Mutterlauge dieses Reaktionsprod. bilden sich orangegelbe,

blättrige Krystalle vom F. 142°; sie sind wahrscheinlich das wahre *am Schwefel pikrylierte Benzoylaminothiophenol* (III.), während dem Hauptprod. vom F. 169° die Formel IV. zukommt. — *Benzoyl-1,3-dinitrodiphenylamin*, C₁₉H₁₁O₅N₃S; aus dem Pikrylderivat vom F. 169° (IV.), suspendiert in 20 Tln. A., beim Stehen mit verd. NaOH; strohgelbe, wl. Blätter (aus A.); F. 209°; unl. in W., unl. in k. alkoh. Lauge; geht beim Erwärmen mit wss. oder alkoh. KOH in 1,3-Dinitrothiodiphenylamin (II.), F. 188–190°, über. Das von MÖHLAU und Mitarbeitern bei dieser Rk. beobachtete Dinitrothiodiphenylamin vom F. 218° konnten die Vff. auf diesem Wege nicht erhalten. — *Trinitrothiodiphenylamin-1,3,6*, C₁₂H₆O₆N₄S (V.); aus 1,3-Dinitrothiodiphenylamin, gel. in Eg., und NaNO₂; dunkelbraunrote, glänzende, zwl. Prismen (aus A. + Bzl.); F. 214°; die alkoh. Lsg. färbt sich auf Zusatz von NaOH rein blau. — *Salze des 1,3,6-Triaminophenazthioniums*; Chlorid (VI.); aus Trinitrothiodiphenylamin-1,3,6, gel. in A., mit SnCl₂ und HCl; man oxydiert die wss. Lsg. des ausgeschiedenen Zinndoppelsalzes mit FeCl₃; man löst in W. und fällt mit Kochsalzlg.; metallisch grün glänzende Nadeln; ll. in W. und A. mit violetter Farbe; die Lsg. in konz. H₂SO₄ ist rotviolett. — Nitrat; wl. in W. — (C₁₂H₁₁N₄ClS)₂ + PtCl₄; violett-schwarzes Krystallpulver. — *Tetranitrothiodiphenylaminsulfoxyd* (VII.); aus 1,3- oder aus 3,6-Dinitro- oder auch aus 1,3,6-Trinitrothiodiphenylamin, gel. in rauchender HNO₃, und konz. H₂SO₄ auf dem Wasserbad; ist identisch mit dem Tetranitrothiodiphenylaminsulfoxyd von SMILES und BARNETT.

Bei der Einw. von o-Aminothiophenol auf Pikrylchlorid (vgl. KEHRMANN und SCHILD, a. a. O.) wird aus dem Rohprod. der Rk. durch Extraktion mit A. eine rote Lsg. erhalten (von Pikraminsäure?); es hinterbleibt ein orangegelbes Krystallpulver,

welches sich mit Bzl. in 2 Fraktionen zerlegen läßt: in dunkelorange gelbe, dicke Prismen des *Dipikrylderivats des Diphenyldiaminodisulfids* (vgl. KEHRMANN, STEINBERG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3011; C. 1911. II. 1946), u. in geringerer Menge in strohgelbe Täfelchen, welche in W. unl. sind, l. in k. alkoh. Lauge mit orangegelber Farbe; beim Erwärmen wird die Lsg. dunkelbraun und schließlich schwarz. Diese Substanz dürfte die am Schwefel substituierte pikrylierte o-Aminothiophenolverb. (vgl. III.) sein. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3014—20. 25/10. [28/8.] Org. Lab. Univ. Lausanne.) BLOCH.

K. A. Böttcher, *Übergang von der Chinoxalin- zur Pyrazinreihe.* (Vgl. GABRIEL, SONN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4850; C. 1908. I. 393.) Das *2-Methylchinoxalin* (I.) wird beim Erwärmen von o-Phenylendiamin mit Isonitrosoaceton und Essigsäure auf dem Wasserbade erhalten. Gelbes Öl, das im Eis-Kochsalzgemisch erstarrt, Kp. 245—247°; l. in W. mit neutraler Rk. Zers. sich beim Eindampfen seiner salzsauren Lsg. Färbt sich am Licht braunschwarz. — $(C_6H_5N_2)_2H_2PtCl_6$. Gelbe, unbeständige Nadeln; färbt sich bei 130° dunkel, schm. noch nicht bei 250°. — *Goldsalz*. Hellgelbe, blättrige, sehr veränderliche Krystalle; sintert bei 122°, schwärzt sich dabei und schmilzt bei 135° (Zers.). — *Pikrat*, $C_6H_5N_2, C_6H_5O_7N_5$. Gelbe Krystalle, verfärbt sich beim Erhitzen, wird bei 200° vollständig schwarz und schm. bei 215°. — Das Methylchinoxalin gibt bei der Oxydation mittels $KMnO_4$ in alkal. Lsg. auf dem Wasserbade die *Methylpyrazindicarbonsäure* (II.). Rhomboeder aus W., F. 196°; ll. in W. — $Cu \cdot C_4H_4O_4N_2 + H_2O$. Hellblaue Nadeln, zers. sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. — $Ag_2 \cdot C_4H_4O_4N_2$. Hellbraunes Krystallpulver. — Das von GABRIEL und SONN beschriebene *2,3-Dimethylchinoxalin* krystallisiert mit 2 Mol. W. — Die durch Oxydation dieser Base gewonnene *2,3-Dimethylpyrazin-5,6-dicarbonsäure* schm. bei 190° (nicht 200°). — *Methylester*. Öl. — *Amid*, $(CH_3)_2 \cdot C_4N_2(CO \cdot NH_2)_2$. Aus dem Ester mittels methylalkoh. NH_3 . Nadeln, F. 227°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3084—87. 25/10. [9/10.] Berlin. I. Univ.-Lab.) SCHMIDT.

Physiologische Chemie.

W. Lepeschkin, *Über die kolloidchemische Beschaffenheit der lebenden Substanz und über einige Kolloidzustände, die für dieselbe eigentümlich sind.* Vf. bringt eine kurze Zusammenfassung der wichtigsten Resultate seiner bereits veröffentlichten Unterss. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 30. 703; C. 1913. I. 1210 und früher). (Kolloid-Zeitschrift 13. 181—92. Oktober. [18/6.] Kasan. Botan. Lab. d. Univ.) FISCHER.

A. Verda, *Die Anwesenheit von Borsäure in Safranasse.* Bei systematischen Unterss. einer großen Anzahl von Proben naturellen und gepulverten spanischen Safrans fand Vf. stets einen positiven Ausfall der Rk. auf Borsäure. Dabei waren die Aschenzahlen ganz normal (3,2—3,4%), so daß eine absichtliche Verfälschung mit Borax ausgeschlossen erscheint. Der Borsäuregehalt scheint demnach für Safran spezifisch zu sein. (Schweiz. Wehscr. f. Chem. u. Pharm. 51. 631—32. 18/10. Lugano.) GRIMME.

Hermann Matthes und Lothar Streicher, *Über Kapok und Akon und ihre Bitterstoffe, Wachse und Harze.* (Vgl. MATTHES und HOLTZ, S. 1496). Die rohen und die auf mechanischem Wege gereinigten Kapok- und Akonfasern enthielten im Mittel 8,6, bezw. 7,2% W., 4,74—9,74% in W. l. Bestandteile, in die auch ein Teil

der in Ä. l. Stoffe mit übergeht. Der Mineralstoffgehalt betrug beim rohen Kapok im Mittel 3,58%, beim gereinigten Kapok 0,93—2,62%, beim gereinigten Akon im Mittel 3,64%. Durch Bzn. wurden dem Kapok bis zu 0,8%, dem Akon bis zu 0,6%, durch ein Gemisch aus gleichen Teilen A. u. Bzl. bis zu 4,97, bezw. 4,63% wachsartige Bestandteile entzogen. Die entfetteten Kapok- und Akonfasern sinken in W. nicht unter und besitzen nur ein sehr geringes Aufsaugevermögen für W. Das Kapok-, bezw. Akonwachs ist frei von Glycerin und enthält ca. 28, bezw. 31% Unverseifbares, welches aus festem und fl. Phytosterin, *Melissylalkohol* und 0,6% eines jedenfalls mit *Lawran* (MATTHES und SANDER, Arch. der Pharm. 246. 165; C. 1908. I. 1843) identischen, bei 69° schm. KW-stoffes (C₂₀H₄₂) besteht. Das aus dem Akonwachs abgeschiedene Phytosterin konnte in ein *Stigmasterin* vom F. 170° und ein *Phytosterin* vom F. 136° zerlegt werden.

Das Akonwachs ist grünlichgelb, das Kapokwachs braunrot; beide sind in Ä. und Bzl. klar und ll., besitzen einen milden Geschmack und einen eigenartigen Geruch. Akonwachs: $n_D^{40} = 1,4682$, F. 30,5°, $[\alpha]_D = 0$, SZ. 65,09, EZ. 106,43, VZ. 171,52, Jodzahl 70,52, REICHERT-MEISSLSche Zahl 1,76, POLENSKESche Zahl 1,05. Kapokwachs: $n_D^{40} = 1,4618$, F. 24°, $[\alpha]_D = 0$, SZ. 59,85, EZ. 110,29 VZ. 170,14, Jodzahl 69,44, REICHERT-MEISSLSche Zahl 2,02, POLENSKESche Zahl 0,97. Die Fettsäuren des Akonwachses bestehen zu ca. 20% aus festen und zu ca. 80% aus fl. SS., die Fettsäuren des Kapokwachses zu ca. 15% aus festen und zu ca. 85% aus fl. SS. Die festen Fettsäuren der beiden Wachse bestehen nur aus Palmitinsäure, die fl. Fettsäuren zu etwa 1% aus Linolensäure, zu etwa 38% aus Linolsäure und zu etwa 61% aus Ölsäure.

Der gelbbraune Farbstoff der Akon- und Kapokfasern ist weder durch Behandeln mit W., verd. SS. oder verd. Alkalien, noch durch Behandlung mit A., Ä., Chlf. etc. vollständig aus den Fasern zu entfernen. Durch Chlorzinkjodlsg. werden die Fasern trotz ihres hohen Cellulosegehaltes nicht, nach ihrer Entfettung nur sehr langsam blau gefärbt. Sofortige Blaufärbung tritt erst nach vorausgegangener Zerstörung des Farbstoffes durch Kochen der Faser mit konz. Alkalilauge ein, wodurch aber die Faser sehr stark angegriffen wird.

Glucoside u. Alkaloide finden sich in den beiden Fasern nicht. Beide Fasern, besonders das Akon, besitzen einen bitteren Geschmack. Mit Hilfe der biochemischen Methode von BOURQUELOT konnten in den Akonfasern neben Glucose ca. 0,4% Rohrzucker nachgewiesen werden. Der den bitteren Geschmack bedingende Stoff konnte dem Akon durch verd. A. entzogen werden; er bildete einen gelben, zähfl. in W. l. Körper, der ammoniakalische Silberlsg. und FEHLINGSche Lsg. reduzierte, mit konz. H₂SO₄ u. K₂Cr₂O₇ eine blaue, nach einiger Zeit in Grün übergehende Färbung, mit den Alkaloidreagenzien Ndd. erzeugte u. sich in HNO₃ mit gelber Farbe löste. Dieser Bitterstoff zeigte starke Giftwrg.; ein Frosch wurde durch etwa 0,05 g in 20 Min. getötet. Durch längeres Kochen der Chloroformlsg. wird ein Teil des Bitterstoffes unl. — Ferner wurden in den Akonfasern Chlorophyll, ein in seinen äußeren Eigenschaften dem Aloeharz ähnliches Harz und ein stark lichtbrechende, rohrzuckerähnliche, würfelförmige Krystalle bildender Körper gefunden. (Arch. der Pharm. 251. 438—52. 22/10. Jena. Inst. f. Pharm. u. Nahrungsmittelchemie d. Univ.)

DÜSTERBEHN.

Claudio Fermi, *Über Spezifität und andere Eigenschaften der Ektoproteasen*. Durch mannigfaltige Methoden wird versucht, die noch ungelöste Frage der *Spezifität der proteolytischen Fermente* zu entscheiden. Es wird im Pflanzen- und Tierreich nach Fermenten gefahndet, die ausschließlich albumolytisch oder serolytisch, nicht aber zugleich fibrinolytisch, caseinolytisch u. glutinolytisch sind. In der gleichen Weise wird gesucht, ob solche monovalente Proteasen während der

Autolyse, der Ontogenese, während der Sekretion u. Aktivierung der Proteasen auftreten, ob sich durch verschiedene physikalische u. chemische Einwirkungen die Sekretion monovalenter Fermente begünstigen läßt, ob sich diese durch natürliche und künstliche Antifermente, durch fraktionierte Fällung isolieren lassen, oder ob die Tatsache, daß die in der Natur vorkommenden Fermente, auf die biologischerweise zu verdauenden Eiweißarten in spezifischer Weise abgestimmt sind, für die Existenz monovalenter Enzyme spreche. Sämtliche Befunde sprechen dafür, daß die Fermente mehrwertig, d. h. nicht spezifisch sind. Besitzt ein proteolytisches Ferment genügende Aktivität und genügende Konzentration, so ist es zu gleicher Zeit albumo-, sero-, caseino-, fibrino- u. gelatinolytisch. Werden Aktivität u. Konzentration geschwächt, so schwindet der Reihe nach das albumo-, sero-, caseino- u. gelatinolytische Vermögen. Deshalb ist es möglich, daß Fermente vorkommen können, die nur gelatinolytisch sind oder nur caseino- u. gelatinolytisch, nicht aber solche, die nur albumo- u. serolytisch sind. Ein albumo- u. serolytisches Ferment ist zugleich immer fibrino-, caseino- u. gelatinolytisch.

Diese Tatsache bestätigte sich bei der Untersuchung von ca. 410 Verdauungssäften, welche verschiedenen Organen 196 verschiedener Tierspezien (vom Säugetier bis zu den Protozoen) entstammten. Dasselbe ergab sich bei der Unters. von 63 Pflanzenarten u. 65 Mikroorganismen und den Autolysaten verschiedener Organe (Milz, Leber, Niere, Pankreas etc.). Über die relative proteolytische Aktivität der verschiedenen Präparate vgl. das Original. — In analoger Weise tritt bei der *ontogenetischen Entw. der Fermente* im Magen und im Pankreas menschlicher und tierischer Embryonen das gelatinolytische Vermögen zuerst auf, dann folgen das caseino- u. das fibrinolytische, das sero- und albuminolytische Vermögen erscheint erst nach der Geburt (Angaben über die Intensität dieser fermentativen Fähigkeiten u. Zeitpunkt ihres Auftretens im Original). Dieselbe Reihenfolge des Auftretens der Fermentfähigkeiten manifestiert sich bei der *Aktivierung der Proenzyme*. Bei der *Einw. von Wärme u. Licht auf Trypsin, Pepsin, Papain, Bakterienenzyme* verschwindet zuerst die albumolytische Eigenschaft, zuletzt die glutinolytische, ebenso bei der Filtration durch Porzellankerzen.

Bei der *Dialyse* (durch Carta de la Rue), bei der sich Pepsin u. Trypsin wie Albumosen u. Peptone verhalten, zeigt sich im Dialysat eine albumolytische Fähigkeit ohne gelatinolytische. In einem ein- bis mehrtägigen Trypsindialysat fand sich $\frac{1}{8}$ des ursprünglichen gelatinolytischen, Spuren des fibrino- u. caseinolytischen, gar kein albuminolytisches Vermögen. Im Dialysat von Pepsin ließen sich Spuren glutinolytischer u. ganz geringe Mengen der anderen proteolytischen Fähigkeiten nachweisen. Zu einem entsprechenden Resultat führte das Studium der *Einw. verschiedener SS., Alkalien, Salze, Alkaloide u. Narkotica auf Trypsin, Papain, Pepsin u. Bakterienproteine*. Daneben ergaben sich noch folgende Feststellungen. Phenol hat eine viel schädlichere Wrkg. auf die Fermente (speziell deren sero-, caseino- u. fibrinolytischen Vermögen) als Thymol u. Toluol. HCl, Essig-, Milch-, Butter-, Ameisen- u. Äpfelsäure waren weniger schädlich als H_2SO_4 u. HNO_3 . Sr-Lactat, Ca-Acetat, -Lactat u. -Oxalat u. Sr-Oxalat wirken in der angegebenen Reihenfolge begünstigend auf die proteolytische Fähigkeit, Ca-Nitrat, Sr-Nitrat und -Acetat hemmend.

NaCl erhält die Aktivität von Trypsin besser als Na_2CO_3 ; in W. schwächt es sich mehr als in den erwähnten Salzlsgg. Bei Ggw. von HCl, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure wird die im Pepsin enthaltene, Gelatine lösende Fähigkeit nicht manifest, während sie bei Neutralisation ersichtlich wird. Chinin, Antipyrin, Strychnin, Morphin, Trional, Sulfonal wirken auf Bakterienfermente in der angegebenen Reihenfolge hemmend, Sr-Oxalat, Ca-Acetat, -Lactat u. -Oxalat fördernd. Die Hemmung der Proteasenbildung von Bakterien auf zuckerhaltigen Nährboden

ist durch die B. von Milchsäure bedingt, welche die Entw. der Bakterien hemmt. Neutralisation der S. hat normales Bakterienwachstum u. normale Proteasenbildung zur Folge. Die Säurebildung ist am stärksten bei Glucose, geringer bei Saccharose, am geringsten bei Lactose. Die Gelatine läßt sich auch durch einfache chemische Agenzien (SS. und Salze) am leichtesten verflüssigen, ihr folgt das Fibrin, das Casein, das Serin u. das Albumin. $1\frac{1}{2}\%$ KOH ist aktiver an Fibrin als an Casein und Gelatine; Casein ist gegen 75% ig. H_2SO_4 resistenter als gegen $25-50\%$ ig. Milchsäure.

Durch fraktionierte Fällung mit verschieden konz. A. ließen sich keine monovalenten (serolytischen oder albumolytischen) Proteasen erhalten, ebenso nicht durch Behandlung mit natürlichen Antienzymen (normales Serum u. Albumin) oder durch (intravenöse, subcutane oder intraperitoneale) Injektion in den lebenden Organismus oder durch selektive Absorption mit den entsprechenden Proteinen (Gelatine, Albumin, Serin, Casein. Das von POLLAK durch Erwärmen des Trypsins auf $70-100^\circ$ isolierte Antiferment, das spezifisch antigelatinolytische und keine serolytischen Eigenschaften besitzen soll, konnte nicht erhalten werden. Ein weiterer Beweis gegen die Monovalenz der Proteasen ergibt sich aus der Tatsache, daß eine gegebene Fermentmenge zu gleicher Zeit nicht die der Aktivität der Partialproteasen entsprechenden maximalen Mengen der verschiedenen Proteinarten (Albumin, Serin etc.) verdauen kann. Schließlich spricht der Umstand, daß in der Natur (Pflanzen u. Tieren) proteolytische Fermente vorkommen, die auf Proteine wirken, mit denen das betreffende Tier oder die Pflanze nie in Berührung kommt; ferner der Umstand, daß tierische Fermente pflanzliche Proteine und Phytoproteasen tierische Eiweißkörper sehr wohl verdauen können, für die Polyvalenz der Proteasen. (Arch. d. Pharmacol. experim. 15. 36—48. 1/1. 49—66. 15/1. 131—44. 1/2. 145—62. 25/2. 233 bis 240. 1/3. 241—53. 15/3. 317—36. 1/4. 337—45. 15/4. 417—32. 1/5. 433—39. 15/5. 526—28. 1/6. 529—34. 15/6.; 16. 41—48. 1/7. 49—53. 15/7. 135—43. 1/8. 145—68. 15/8. 193—209. 1/9.; Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 69. 465—74. 3/7. Sassari. Hygien. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

A. Castelli, *Über die Toxizität der in Sardinien vorkommenden Latrodectes tredecim guttatus*. Diese Spinne besitzt ein Gift, das am Menschen starke lokale Läsionen u. 2—3 Tage dauernde Allgemeinerscheinungen hervorruft. Durch Zerreiben mit Quarzsand u. mit physiologischer NaCl-Lsg. u. Filtration durch BERKEFELDSche Filter läßt sich ein Extrakt erhalten, der an Kaninchen, Meerschweinchen u. Hunden toxisch ist, seine Toxizität aber beim Aufbewahren bei 0° u. beim Erwärmen auf 56° u. durch Behandlung mit A. verliert. (Arch. d. Pharmacol. experim. 16. 183—92. 15/8. Cagliari. Hygien. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

C. Reichard, *Tierische Gifte*. Eine eingehende Schilderung der Herst. und Wrkg. der verschiedensten tierischen Gifte. Die Arbeit des Vfs. berücksichtigt *Schlangen- und Spinnengifte*, *Kröten- und Salamandergifte*, sowie *Fischgifte*. Betreffs Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Pharm. Zentralhalle 54. 1099—1108. 23/10.) GRIMME.

A. Babes und A. A. Babes, *Refraktometrische Untersuchungen der Cerebrospinalflüssigkeit*. 2. Mitteilung. *Refraktometrische Untersuchung der Cerebrospinalflüssigkeit bei akuten Meningitiden*. (Vgl. S. 522. Die Schreibweise der Namen dieser Autoren ist entsprechend zu berichtigen. D. Red.) In Fällen von sicherer tuberkulöser Meningitis war der Refraktationsindex erhöht, in einigen Fällen erheblich, in anderen nur wenig über den früher festgestellten normalen Wert. Bei einigen nichttuberkulösen Meningitiden waren die Werte gleich oder nahe den normalen.

Roy Gentry Pearce, *Studien über antagonistische Nerven. VIII. Untersuchungen zur Dynamik der Gefäßverengung und -erweiterung und über die Umkehr peripherer Erregung in Hemmung.* Die Unterss. zeigen zunächst, daß es beim Frosch (LAEWEN-TRENDELENBURGSches Präparat) keine *Adrenalindosis* gibt, die *Gefäßerweiterung* macht. Innerhalb eines Temperaturintervalls von 14—35° ist die Wirksamkeit des Adrenalins eine konstante. Curarevergiftung hat keinerlei Einfluß auf die Wirksamkeit von Adrenalinslg. Curare selbst ist ein starkes vasokonstriktorisches Mittel für die Gefäße des Frosches. Weder CO₂, noch Fleischmilchsäure wirken am LAEWEN-TRENDELENBURGSchen Präparat gefäßerweiternd; ihre einzige Wrkg. ist Gefäßverengung. Wenn die Gefäße durch CO₂ in verengtem Zustande sich befinden, wirken schwache Dosen von Adrenalin wie vorher gefäßverengend. — Einige Tage nach der Durchschneidung der Nerven bewirkt Adrenalin in schwachen und mittleren Dosen eine Gefäßerweiterung, die hinterher in Verengung übergeben kann; diese Umkehr gelingt am sichersten nach vorheriger Curarisierung. Curare selbst wirkt dann erweiternd u. nicht verengend. — Durchströmung des LAEWEN-TRENDELENBURGSchen Froschpräparates mit Ca-freier Kochsalzlg. kehrt die Wrkg. schwacher, mittelstarker u. selbst starker Adrenalindosen in eine erweiternde um. Durchströmung mit Ca-haltiger Lsg. stellt bald die normale Adrenalinwrkg. wieder her. Curare, Ergotoxin, BaCl₂ wirken auch nach langer Perfusion mit Ca-freier Lsg. nur verengernd auf die Gefäße. (Über weitere Einzelheiten vgl. Original.) (Ztschr. f. Biologie 62. 243—94. 14/10. [21/7.] Bern. Physiolog. Inst. der Univ.) RONA.

Carlo Barinetti, *Adstringierende Wirkung der Aluminiumsalze.* Die Aluminiumsalze — Al₂(SO₄)₃K₂SO₄, Al₂(SO₄)₃, AlCl₃ — präzipitieren organische Kolloide (Blutserum, Hühnereiweiß, Muskelextrakt, Gelatine, Gewebe). Die Fällung wird bei einem bestimmten Verhältnis zwischen Kolloiden und Al-Salzen maximal. Die Koagulation ist ein reversibler Prozeß sowohl bei Überschuß des Al-Salzes wie bei Überschuß der Kolloide. Bleibt jedoch das Koagulum mehrere Stunden mit dem Al-Salz in Kontakt, so ist die Rk. nicht mehr reversibel. Mengen von Al-Salzen, welche zur Koagulation nicht genügen, verursachen tiefgehende Veränderungen im physikalischen Zustand, die viscosimetrisch und densimetrisch nachzuweisen sind; diese Veränderungen sind dieselben, welche nachträglich zur Kolloidfällung führen. Die Fällung wird wahrscheinlich nicht durch das Al-Ion, sondern durch das infolge Dissociation gebildete Al(OH)₃ verursacht. Die therapeutische Wrkg. der Al-Salze läßt sich im allgemeinen auf eine Kolloidfällung zurückführen, die für klinische Zwecke gebräuchliche 2—4% ig. Lsg. von K-Al-Sulfat repräsentiert gerade das Konzentrationsverhältnis, welches auch in den Verss. mit Blutserum zur Erzielung einer Kolloidfällung nötig war.

Mit AlCl₃ und Al₂SO₄ zeigen sich dieselben Verhältnisse wie mit dem Al-K-Doppelsalz, die Rkk. erfolgen jedoch in einem kürzeren Zeitintervall. Durch Zusatz von K₂SO₄ zum Al₂(SO₄)₃, K₂SO₄ werden dessen Wrkgg. durch Zurückdrängung der Ionisation abgeschwächt. Aus den Verss. mit Blut in vitro folgt, daß die Al-Salze eine sehr energische koagulationshemmende Wrkg. besitzen. Bei hoher Konzentration erfolgt eine Koagulation des Blutes, welche der Koagulation in den Serumversuchen entspricht. Hierauf sind die hämostatischen Eigenschaften der Al-Salze zurückzuführen. Bei sehr hoher Al-Konzentration wird das Koagulum wieder aufgelöst. Die Resistenzerhöhung roter Blutkörperchen, die Verminderung der Dehnbarkeit von Geweben, welche beim Kontakt mit Al-Salzen erfolgt, ist auf

eine Fixation der Al-Salze durch die gel. Zellproteine zurückzuführen. Die adstringierende Wrkg. der Al-Salze ist das Resultat von physikalisch-chemischen Modifikationen der intracellulären Kolloide und der Kolloide der histologischen Elemente. Dadurch wird die Widerstandsfähigkeit der Gewebe gegen lösende Agenzien erhöht, u. die Resorptionsgeschwindigkeit für toxische Prodd. vermindert.

Bei intravenöser Injektion von Na-Al-Sulfat erfolgt Inkoagulabilität des Blutes, eine direkte Herzwrgk. verursacht Herzparalyse. Die Toxizität wächst mit der Konzentration der injizierten Lsg. (Arch. d. Farmacol. sperim. 16. 210—40. 1/9. 241—52. 15/9. Padua. Pharmakol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Giulio Nardelli, *Eine neue organische Bromverbindung, das Pyrobromon.* (Vgl. C. 1907. I. 518.) Das Pyrobromon, $C_{13}H_{18}N_3OBr$, ist eine Br-Verb. des Pyrazolons, krystallisiert in weißen Nadeln, F. 190° , ll. in W. (1 g in 0,52 g W.), weniger l. in k., ll. in h. A., unl. in Bzl. und Ä. Geschmack leicht säuerlich-salzig. Durch Best. der Rubazonsäure, $C_{90}H_{17}N_5O_8$, und des Br im Harn ließ sich feststellen, daß die Ausscheidung des Pyrobroms rasch einsetzt (5 Minuten nach intravenöser, 20 nach subcutaner, 35 nach oraler Zufuhr) und in relativ kurzer Zeit (24 Stdn.) fast völlig beendet ist. Die toxischen, bezw. letalen Dosen sind bei intravenöser Eingabe 0,12—0,15, bezw. 0,20 g, bei subcutaner 0,50—0,60, bezw. 0,80 g, bei oraler 1,10—1,20, bezw. 1,40 g. Die Vergiftungserscheinungen sind tonisch-klonische Krämpfe, die namentlich in der Respirationsmuskulatur auftreten. Vom Menschen wird die Substanz in Dosen bis zu 1,0 gut vertragen, größere Gaben können Magendarmstörungen verursachen. 0,5 g (subcutan) gaben am Kaninchen eine geringe Blutdruckverminderung, am Menschen ließ sich nach dieser Dose keine Senkung des Blutdruckes beobachten, auch keine Respirations- oder Nierenwrgk. Das Nervensystem wird beim Gesunden nicht affiziert, beim Epileptiker zeigt sich eine therapeutische Wrkg. Exantheme wurden nicht beobachtet, die Temp. wird bei Fiebernden vermindert. Vf. hält die Verwendung von Pyrobromon bei Epilepsie, Hysterie etc. indiziert. (Arch. d. Farmacol. sperim. 16. 169—77. 15/8. Rom. Pharmakolog. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Francesco Venturi und Vladimiro Massella, *Einfluß des Phytins auf die Ausscheidung der Stickstoffverbindungen beim normalen Individuum.* Tägliche Eingabe von 1,5—2 g Phytin vermindert die Ausscheidung des Harnstoffs. Die Harnsäure- u. NH_3 -Ausscheidung bleiben nahezu unverändert, der Extraktiv-N (Kreatinin, Hippursäure, Xanthinbasen) wird stark vermindert. Gleichzeitig vermindert sich auch der N-Verlust in den Faeces, so daß die N-Bilanz in den Phytinperioden 4—5 mal größer ist als in den Normalperioden. (Arch. d. Farmacol. sperim. 16. 97—118. 1/8. Bologna. Ist. di Materia Medica della R. Università.) GUGGENHEIM.

M. Almagià, *Chininidiosynkrasie.* Durch Injektion von 0,5 ccm Serum eines chininidiosynkratischen Menschen gelang es, Meerschweinchen für Chinin passiv überempfindlich zu machen, so daß 0,002 g Chinin letal wirkten, während normale Tiere diese Menge schadlos vertrugen. (Arch. d. Farmacol. sperim. 16. 178—82. 15/8. Rom. Inst. f. allg. Pathol. d. Univ.) GUGGENHEIM.

W. Storm van Leeuwen, *Quantitative pharmakologische Untersuchungen über die Reflexfunktionen des Rückenmarkes an Warmblütern. I. Mitteilung. Wirkung von Chloroform, Strychnin und Kaffein.* Es besteht ein überraschend scharfer Parallelismus zwischen dem Grade der Herabsetzung der Reflextätigkeit des Rückenmarks bei (dezerebrierten) Katzen und dem Chloroformgehalt des Blutes. Eine Anfangserregung durch Chlf. ließ sich an den Rückenmarksreflexen nicht

nachweisen. *Kaffein* bewirkt eine Zunahme der Rückenmarksreflexe sowohl am unvergifteten Tier als auch während der Chloroformnarkose. Die Steigerung der Reflexerregbarkeit durch Strychnin läßt sich auch bei Reizung mit Einzelinduktionsschlägen nachweisen. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 154. 307—42. [20/10.] Utrecht. Pharmakol. Inst. der Reichsuniv.) RONA.

Medizinische Chemie.

Lorande Loss Woodruff und Frank P. Underhill, *Protozoenplasma als ein Indicator pathologischer Veränderungen. I. Bei Nephritis*. *Paramecium aurelia* wurde als „biologisches Reagens“ gegenüber den chemischen Veränderungen benutzt, die zwischen normalem Kaninchennierenextrakt und solchem von mit Natriumtartrat nephritisch gemachten Tieren bestehen. Der Maßstab war die Erzeugung von Subkulturen, die eine Funktion der Zellumgebung ist. Es gelingt so, zwischen normalen und nephritischen Tieren zu unterscheiden. (Journ. of Biol. Chem. 15. 385—400. September. [19/6.] YALE University.) FRANCK.

Frank P. Underhill und Lorande Loss Woodruff, *Protozoenplasma als ein Indicator pathologischer Veränderungen. II. Bei Carcinom*. Extrakte von menschlichem Brustcarcinom haben in gewissen Konzentrationen einen deutlich verteilungs-herabsetzenden Einfluß auf *Paramecium*. Dieser Einfluß kann in 2—3 Tagen zur Abtötung der *Paramecium*kultur führen. Schwächere Konzentrationen haben eine stimulierende Einw. auf *Paramecium*. (Journ. of Biol. Chem. 15. 401—14. September. [19/6.] YALE University.) FRANCK.

H. Bierry und Lucie Fandard, *Variationen der Glucämie während des Hungers*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 480; C. 1913. I. 1451.) In Vers. an Hunden wurde studiert, ob die Menge des in Bindung befindlichen *Blutzuckers* konstant bleibt, oder ob der gebundene gleich wie der freie *Blutzucker* gewisse Veränderungen zeigt und eine Rolle im Stoffwechsel spielen kann. Nach den ausgeführten Bestat. scheint letzteres der Fall zu sein. Nach einer anfänglichen Konstanz zeigt der gebundene *Blutzucker* meist gleichzeitig mit dem freien eine Zunahme. Im Agoniestadium findet er sich im Maximum, während der freie *Blutzucker* abnimmt. Gleichzeitig ausgeführte Glykogenbestat. ergaben, daß die Leber und die Muskeln selbst nach 28tägigem Fasten noch erhebliche Mengen Glykogen enthielten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 2010—12. [30/6.*]) GUGGENHEIM.

P. A. Levene und F. B. La Forge, *Notiz über einen Fall von Pentosurie*. Aus dem Harne eines pentosurischen Patienten erhielten Vff. ein Phenylsazon, das eine Rechtsdrehung von $+0,86^\circ$ zeigte bei einer Konzentration und in einer Lsg., die den Angaben NEUBERGS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 2243; C. 1900. II. 428) entsprechend hergestellt war. Dies ergab die Wahrscheinlichkeit für die Anwesenheit von d-Ribose. Es gelang jedoch in keiner Weise, aus dem Harne den Zucker zu isolieren, noch ein charakteristisches Diphenylhydrazon zu erhalten. Auch aus dem Vergleich der optischen Drehung der Zuckerlsg. mit der Reduktionsfähigkeit für FEHLINGSche Lsg. konnte ein einwandsfreies Resultat nicht erhalten werden. Die Drehung war $+17,5^\circ$. Daraus könnte man auf l-Ribose schließen. Eine endgültige Entscheidung konnte nicht gefunden werden. (Journ. of Biol. Chem. 15. 481—85. Sept. [10/7.] ROCKEFELLER Inst. for Medical Research.) FRANCK.

Pharmazeutische Chemie.

O. Tunmann, *Kleinere Beiträge zur Pflanzenmikrochemie*. Über den die Purindrogen betreffenden Teil der vorliegenden Abhandlung ist bereits S. 1698 berichtet worden. — Bei der Unters. von *Kaffeepulver* wird das Auffinden der stark verdickten und getüpfelten Sklereiden erst dadurch besonders wertvoll, daß man sie in der Samenhaut, der sog. Silberhaut, eingebettet vorfindet. Vf. empfiehlt nun, bei derartigen Unterss. Aufhellungsmittel zu vermeiden und die Muster vielmehr mit Phoroglucinsalzsäure zu behandeln. In diesen heben sich die tiefrot gefärbten Sklereiden von der nunmehr gelb gewordenen Samenhaut scharf ab. — Die Ansicht, daß ein *Tee* mit zahlreichen Haaren und wenig Sklereiden eine gute Sorte darstellt, darf, wie Vf. ausführt, nicht verallgemeinert werden. Das mehr oder weniger reichliche V. von Sklereiden und Haaren hängt nicht allein vom Alter der Blätter, sondern auch von der Kultur und dem Standort der Pflanze ab. So wies z. B. ganz billiger Ceylontee etwa viermal so viel Haare auf, als der beste chinesische Tee. (Pharm. Zentralhalle 54. 1065—68. 16/10. Bern.) DÜSTERBEHN.

Droste, *Über die Zersetzung von Morphinlösungen durch Hitze*. In seiner Arbeit über die Zers. der Alkaloidsalzlsgg. beim Sterilisieren durch Hitze hatte MOSSLER (S. 1699) in bezug auf die Morphinsalzlsgg. folgendes festgestellt. Die Ursache der Zers. ist in einer mehr oder minder großen Dissoziation in der Hitze zu freier S. u. freier Base zu suchen, wobei die durch Abdissoziieren der S. freierwende Aminogruppe auf eine der Beeinflussung fähige Gruppe des eigenen Moleküls einwirkt. Diese Zers. und die damit verbundene Verfärbung der Lsg. kann durch einen Säurezusatz zurückgedrängt werden, wobei eine bestimmte Säurekonzentration nur bis zu einer bestimmten Temp. schützt. Diese Befunde von MOSSLER stehen, wie Vf. ausführt, mit seinen eigenen Beobachtungen in Übereinstimmung. Bei stärkerem Erhitzen unter Druck reicht indessen ein Säurezusatz nicht aus, um die Dissoziation u. damit die Gelbfärbung der Lsg. zu verhindern. (Pharmaz. Ztg. 58. 860. 25/10. Hannover.) DÜSTERBEHN.

W. Scheermesser, *Über die Verankerung der Bauchspeichelenzyme an Milcheiweiß in statu nascendi*. Ein den Magen unverdaut passierendes u. erst im alkal. Zwölffingerdarm zur Wrkg. gelangendes *Pankreatin* gewinnt Vf. in der Weise, daß er die Enzyme des Pankreatins mit einer Lsg. von Milcheiweiß in statu nascendi bei Ggw. von alkal. Phosphaten ausfällt. Hierdurch entsteht, offenbar durch Adsorption, eine feste Verb. zwischen diesen Enzymen und dem Milcheiweiß. Vf. bezeichnet dieses Pankreatinalbuminat mit „*Pancreatinum tectum*“ (*Trypsinum firmatum*). (Pharm. Ztg. 58. 838—39. 18/10. Dessau.) DÜSTERBEHN.

Ernst Richter, *Über das Abfüllen von Verdünnungen der Tuberkelbacillenenulsion in Ampullen*. Das Füllen von Ampullen mit Verdünnungen von Tuberkelbacillenenulsion unterscheidet sich vom Abfüllen der gewöhnlichen Ampullen dadurch, daß die Ampullen nachträglich nicht sterilisiert werden dürfen, und daß die Verdünnungen während des Abfüllens geschüttelt werden müssen. Man benutzt zum Abfüllen den STEPHAN-TELLESchen App., welcher derart abgeändert worden ist, daß der zur Aufnahme der abzufüllenden Fl. dienende Zylinder eine ovale Form erhalten hat u. oben durch einen durchbohrten Hahn verschließbar gemacht worden ist. Die Bohrung im Hahn hat eine lichte Weite von 5 mm und erlaubt, nach dem Mischen der Fl. einen versilberten, sterilen Rührer einzuführen, der

durch eine kleine Turbine angetrieben wird. Der App. ist im Original abgebildet. (Apoth.-Ztg. 28. 869—70. 25/10. Frankfurt a. M.) DÜSTERBEHN.

Mineralogische und geologische Chemie.

T. Crook, *Weitere Bemerkungen zur elektrostatischen Trennung der Mineralien*. Die früher beschriebene Methode der Mineraltrennung (Mineral. Magazine 15. 260; C. 1911. I. 835) wird mit Erfolg bei einem Gemenge von Zirkon und Zinnstein angewendet, da letzterer als besserer Leiter leichter angezogen wird. Auch gelang es auf diesem Wege, aus einem Gemenge von Ilmenit und Wolframit ein drittes zweifelhaftes, hellfarbiges und ziemlich durchsichtiges Mineral zu isolieren u. dann als Xenotim zu bestimmen. Das zu trennende Mineralgemenge wird auf eine Kupferplatte gelegt, und die Mineralkörner werden dann von einer zweiten, durch einen einfachen Elektrophor ladbaren Kupferplatte angezogen. Letztere ist auf einer Fläche mit einer Schellackschicht überzogen und auf der anderen mit isolierten Griffen versehen. Sie wird nun nahe über das Gemenge gehalten und geladen, worauf die gut leitenden Mineralkörner angezogen und festgehalten werden. Die Operation wird wiederholt, bis man die gewünschte Substanzmenge hat. (Mineral. Magazine. 16. 109—11; N. Jahrb. f. Mineral. 1913. II. 177. 4/10. Ref. BUSZ.)

ETZOLD.

P. Reiner, *Beiträge zur Kenntnis der Turmalingruppe*. Da nach WÜLFING die MgO- und Fe-reichen Turmaline in der Licht- und Doppelbrechung sehr stark voneinander abweichen, ließ Vf. die Annahme atomisomorpher Vertretung von Mg und Fe fallen u. führte ein 3. WÜLFING'sches Turmalinmolekül $\text{Si}_{1,2}\text{B}_2\text{Al}_{1,2}\text{Fe}_2\text{H}_2\text{O}_{6,1}$ ein, das im Gegensatz zum 3. TSCHERMAK'schen auf dieselbe Säure $3(\text{H}_2\text{O}_2\text{Si}_{0,21})$ zurückführbar ist, wie sie den ersten WÜLFING'schen Alkalimagnesiaturmalinmolekülen zugrunde gelegt wurde. Mittels dieses neuen Mischungsgesetzes wurden die 35 besten Turmalinanalysen berechnet und in einem OSANN'schen Dreieck dargestellt. Rumford A u. Brasilien A erweisen sich dabei als die extremsten Alkaliturmaline, ein solcher in Hamburg als extremster Mg- u. ein Andreasbergturmalin als extremster Eisenturmalin. PENFIELD's Ansicht, Eisen sei nur als Oxydul vorhanden, wird durch die unten stehenden neuen Analysen DIETRICH's und NOLL's (1 Brasilien E, 2 Andreasberg, 3 Pierrepoint) widerlegt, in denen 3-wertiges Eisen bestimmt und 1—3% bisher zu wenig gefundene Borsäure nachgewiesen wurden. Flaschengrüne Krystalle von Minas Geraes ergaben $a:c = 1:0,4480 \pm 0,0004$, die schwarzen vom Sonnenberg bei Andreasberg $1:0,4523 \pm 0,0002$. Mit steigendem MgO- u. noch mehr mit steigendem Fe-Gehalt ist also, wie bereits WÜLFING fand, eine meßbare Verlängerung der c-Achse verbunden. Weiteres über die optischen Verhältnisse u. über den Zusammenhang zwischen chemischer Zus. und Lichtbrechung der Turmaline ist im Original nachzulesen.

	SiO ₂	TiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO
1.	37,74	—	11,54	38,43	1,58	1,93	1,25	0,06
2.	34,01	0,61	10,89	28,80	4,37	13,57	0,12	0,42
3.	35,86	0,70	11,46	23,91	2,56	6,08	—	11,06
	CaO	Na ₂ O	Li ₂ O	K ₂ O	H ₂ O	J	Summe	D.
1.	0,66	2,37	1,66	0,07	3,21	0,57	101,07	3,064
2.	0,58	2,03	0,10	0,20	2,92	0,71	99,33	3,250
3.	3,04	1,19	—	0,20	2,99	0,72	99,77	3,120

(Verh. d. naturh.-med. Ver. zu Heidelberg 12. 262—317; N. Jahrb. f. Mineral. 1913. II. 204—7. 4/10. Ref. HENGLEIN.)

ETZOLD.

E. Steidtmann, *Die Entwicklung von Kalkstein und Dolomit*. Die Häufigkeit dolomitischer Sedimente wächst innerhalb der geologischen Schichtenreihe mit dem Alter, in carbonatischen Sedimenten des Praecambriums ist $\text{Ca} : \text{Mg} = 3,61 : 1$, in der Kreide gleich $56,32 : 1$. Hauptursache ist, daß die teils primäre, teils sekundäre Ausscheidung von Dolomit im Meere im Verlauf der Erdgeschichte seltener geworden ist. Die ehemals häufigeren Dolomitausscheidungen müssen durch ursprünglich höheren Dolomitgehalt der Ozeane und Flüsse verursacht worden sein, wie denn noch heute durch altkrystalline Gebiete fließende Gewässer mehr Mg enthalten als die in Sedimentärgebieten fließenden (bei ersteren ist $\text{Mg} : \text{Ca} = 1 : 3$, bei der Seine gleich $1 : 46$). Die Flußwasseranalysen zeigen eine noch heute stattfindende selektive Auslaugung der Alkalien und Erdalkalien, u. zwar so, daß mehr Ca als Mg in Lsg. geht. Unter Voraussetzung der Permanenz der Ozeane läßt sich das allmähliche Zurücktreten des Mg durch „selektive Redistribution“ erklären: Mg wird vorwiegend als Bestandteil oder in Gesellschaft klastischer Materialien bei Erosions-(Hebungs-)perioden dem Kontinentalabhang entzogen, der Tiefsee zugeführt und dauernd in den dortigen Sedimenten zurückgehalten, da es weniger l. ist wie Ca und nicht so reichlich von Organismen verbraucht wird; dagegen wird das reichlich in Lsg. gehende CaO immer wieder in Flachseen der Senkungsperioden niedergeschlagen u. kehrt wiederholt auf die sozusagen sich verjüngenden Kontinente zurück. Während in der ursprünglichen Lithosphäre vielleicht wie bei den heutigen Massengesteinen $\text{Ca} : \text{Mg} = 1,4 : 1$ war, sind die Kontinente jetzt von Sedimenten bedeckt, in denen dieses Verhältnis $5 : 1$ u. nicht nur der Mineralgehalt, sondern auch die durchschnittliche chemische Zus. ganz andersartig ist. Um die letztere auf die Zus. der Massengesteine zurückzuführen, muß man voraussetzen, daß komplementäre Derivate der primitiven Gesteine die alten Meeresbecken auskleiden. (Journ. of Geology 19. 323—45; N. Jahrb. f. Mineral. 1913. II. 243—44. 4/10. Ref. WETZEL.)

ETZOLD.

P. Tschirwinsky, *Quantitative mineralogische und chemische Zusammensetzung der Granite und Greisen*. Eine vollständige Zusammenfassung der chemischen Verhältnisse aller bekannten Granite und Greisen, sowie ihrer Mineralkomponenten. Die verschiedenen Methoden der quantitativen Best. der mineralogischen Zus. eines Gesteins werden kritisch erörtert. Bei der chemischen Methode wird gezeigt, wie auf Grund der Analysen, ausgehend vom MgO-Gehalt des Biotits und Biotitgranits, die mineralogische Zus. berechnet wird, z. B. muß die Summe $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}(\text{MnO}) + \text{MgO}$ bei einem Durchschnittsgranit mit dem empirischen Faktor 1,75 multipliziert werden, um den Biotitgehalt des Granits zu ermitteln. Weiter werden die mechanischen Trennungsmethoden und diejenigen nach der D. erörtert. Vf. gibt der graphischen Methode von DELESSE und ROSI WAL den Vorzug, wenn sie unter Benutzung eines Mikroskops mit einem mikrophotographischen oder Zeichenapparat an drei zueinander senkrechten Schliften ausgeführt wird. — Als mittlere chemische Zus. der Granitminerale ergab sich folgendes: 1. und 1a. Kalifeldspat (aus 82 Analysen), 2. und 2a. Albit (nach 16 Analysen), 3. und 3a. Oligoklas (nach 19 Analysen), 4. und 4a. Anorthoklas (nach 30 Analysen), 5. Biotit [34 Analysen, Formel: 1 Mol. $(\text{K}, \text{Na}, \text{H})_2(\text{Al}, \text{Fe})_2(\text{Si}, \text{Ti})_2\text{O}_8 + 1$ Mol. $(\text{Fe}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Mn})_2\text{Si}(\text{Ti})\text{O}_4 \cdot \text{aq.}$], 6. Muscovit (17 Analysen), 7. Hornblende, 8. Augit. Weiter ergab sich als mittlere Zus.: 9. für Biotitgranit (90 Analysen), 10. für schwedische Granite (137 Analysen), 11. für finnländische Granite (22 Analysen), 12. Biotitgranite des Riesengebirges (22 Analysen), 13. Donegalgranite (15 Analysen), 14. zweiglimmerige Leinstergranite (9 Analysen), 15. Biotitgranite von Nordamerika (17 Analysen), 16. Hornblendebiotitgranite verschiedener Gegenden (13 Analysen), 17. Hypersthengranite (6 Analysen). — Der mittlere Quarzgehalt der Granite beträgt etwa 31%. Vf. meint, im

granitischen Magma gelangen Pegmatite zur Auscheidung bei Verminderung der Quarzmenge im Eutektikum, dagegen Aplite bei Vergrößerung dieser Menge. Den Schluß bilden geophysikalische Erörterungen über die Rolle der Granitgesteine am Aufbau der Erdkugel, diese Rolle ist eine verschwindend kleine.

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	H ₂ O	P ₂ O ₅
1.	65,28	—	18,93	0,33	0,09	—	0,15	0,54	11,44	2,79	0,25	—
2.	67,21	—	19,72	—	—	—	—	0,48	0,98	10,69	—	—
3.	62,24	—	23,07	0,81	—	—	0,16	4,14	1,44	7,66	—	—
4.	65,61	—	20,42	0,73	—	—	0,09	1,45	3,82	7,91	—	—
5.	36,38	1,15	16,93	7,58	14,61	0,48	9,28	0,88	8,15	1,12	3,01	—
6.	45,22	0,53	33,15	3,38	0,65	—	1,06	0,44	9,38	5,06	—	— ¹⁾
7.	48,55	0,27	5,71	2,41	10,56	0,15	14,76	13,73	0,81	1,88	0,91	0,06
8.	50,85	0,26	4,17	5,45	6,63	0,11	12,37	18,63	0,29	1,28	0,06	—
9.	71,55	0,11	14,47	1,46	1,10	0,05	0,87	1,97	4,12	3,04	0,78	0,32
10.	70,36	0,33	13,79	1,92	1,90	0,17	0,77	2,16	4,41	3,23	0,77	0,28
11.	71,19	0,25	13,70	1,38	2,00	0,05	0,51	1,60	4,99	3,31	0,65	0,22
12.	72,55		14,10	1,92	1,10	—	1,56	2,48	2,63	2,42	1,37	—
13.	69,27	0,41	12,42	1,76	3,52	0,06	0,71	1,75	4,80	2,92	1,01	0,17
14.	72,08		14,46		2,40		0,11	1,76	4,80	3,01	0,91	—
15.	71,63	0,19	14,44	1,09	1,39	0,03	0,67	1,95	4,26	3,56	0,69	0,10
16.	66,15	0,24	15,32	2,25	2,25	0,07	2,28	3,84	2,94	3,82	0,61	0,17
17.	70,62	0,17	15,22		3,71	—	0,55	1,92	4,10	3,90	0,15	—

¹⁾ 0,12 F.

	1 a.	2 a.	3 a.	4 a.
Or	72,02	5,88	9,08	23,35
Ab	25,13	91,71	63,04	69,21
An	2,85	2,41	21,88	7,44.

(Moskau 1911. 677 SS.; N. Jahrb. f. Mineral. 1913. II. 238—42. 4/10. Ref. SCHNEIDERHÖHN.)

Analytische Chemie.

S. B. Kuzirian, *Über die Bestimmung des Krystallwassers in Sulfaten*. Entgegen dem Verhalten von Carbonaten, Nitraten, Chloriden, Chloraten etc. (vgl. Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 31. 497; C. 1911. II. 723 u. S. 1371) verlieren Sulfate, welche bei einfachem Glühen beständig sind, z. B. Na₂SO₄, K₂SO₄, BaSO₄, CaSO₄, MnSO₄, nichts merkliches an ihrem sauren Oxyd (SO₃) beim Schmelzen mit Natriumparawolframat, 5Na₂O·12WO₃, ob bei Gegenwart oder Abwesenheit von überhitztem Dampf. Die Erklärung dafür ist die, daß das Natriumoxyd des Natriumparawolfrats sich mit dem verflüchtigten SO₃ zu nichtflüchtigem Natriumsulfat verbindet. Das Natriumparawolframat übt auf Sulfate sogar eine schützende Wrkg. aus, denn während z. B. krystallisiertes Kupfersulfat beim Erhitzen auf die Temp. seiner vollständigen Entwässerung einen Teil seines Schwefeltrioxyds abgibt, verliert es nichts davon in Ggw. einer genügenden Menge von neutralem Natriumwolframat, selbst beim Erhitzen zu ruhigem Schmelzen auf Rotglut, also bei vollständiger Dehydratation. Dieses Verhalten läßt sich benutzen zu einer *Best. des Krystallwassers in Sulfaten*. Das aus einem innigen Gemisch von

0,5 g Sulfat und 3 g Na-Wolframat bei wenigstens $\frac{3}{4}$ -stdg. Erhitzen bis zur klaren Schmelze abgespaltene W. wird durch einen angesaugten Strom trockener Luft in eine mit Schwefelsäure beschickte und durch ein CaCl_2 -Rohr geschützte Vorlage geleitet. Die Gewichtszunahme der Schwefelsäure muß dann mit der Gewichtsabnahme des Schiffchens korrespondieren. Bei dekrepitierenden Salzen wird auf das Schmelzgemisch eine Schicht von Flußmittel aufgelegt und vorsichtig erhitzt. Es wurden so analysiert: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ und $\text{K}_2\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$. — Bei sauren Sulfaten wird das gesamte SO_3 von dem Na-Wolframat zurückgehalten und sowohl das Konstitutions- als das Krystallwasser entweichen. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 36. 401—5. Oktober. Kent Chem. Lab. YALE-Univ.)

BLOCH.

Ernst Pieszczyk, *Neue Reaktionen auf Borsäure bezw. auf Methylalkohol*. Säurefreier (ameisensäurefreier) Methylalkohol liefert mit Borsäureverb. bereits für sich, also ohne Schwefelsäurezusatz, die smaragdgrüne Flammenfärbung. Man erhält eine solche z. B., wenn man in einem Schälchen feinerriebenen Borax mit Methylalkohol mischt und anzündet. Die Färbung ist so stark, daß sie zeitweise die gelbe Natriumflamme verdeckt und prägnanter als bei Verwendung von Äthylalkohol. Die für Methylalkohol charakteristische Rk. kann als ein für die Praxis meist genügendes Unterscheidungsmittel zwischen Methyl- und Äthylalkohol benutzt werden. In Gemischen derselben ist mit Hilfe dieser Rk. noch ein Gehalt von 5—10% Methylalkohol nachzuweisen, ohne daß eine vorhergehende Anreicherung an Methylalkohol durch Fraktionierung nötig wäre. Die Rk. wird verschärft, wenn man im Dunkeln beobachtet und vor dem Anzünden 1—2 Min. wartet, damit der Methylalkohol Zeit finde, sich mit der Borsäure zu verestern. (Pharmaz. Ztg. 58. 850—51. 22/10. Halle a./S.)

BLOCH.

R. Gartenmeister, *Kathodische Bleibestimmung und Analyse von Bleilegerungen*.

Bei der Elektrolyse von Bleisalzen in schwach salpetersaurer Lsg. gelingt es unter Zusatz von Gallussäure, die sowohl als anodischer wie auch als kathodischer Depolarisator wirkt, das Blei vollständig als reines u. dichtes Metall zu fällen. Als Stromquelle dient Gleichstrom von 110 Volt mit Lampenwiderständen. Die Kathode ist eine WINKLERSche Drahtnetzelektrode, die Anode ein Zylinder aus Platinblech. Die Anode wird möglichst axial in die Kathode eingesetzt. Zur Best. von Blei bis zu 1 g besteht der Elektrolyt aus freier HNO_3 (D. 0,14) 2—2,5 ccm, Gallussäure 5 g, A. 5—6 ccm. Es gelingt nicht, mehr als 2,5 g Blei rein auszuscheiden. Als Stromstärke ist in allen Fällen 1,2 Amp. zu wählen. Der Elektrolyt wird während der Elektrolyse auf 65—75° erwärmt. Zn, Cd, Fe, Ni, Co u. Mn verbleiben vollständig im Elektrolyten. Ag, Sn, As u. Sb werden teilweise als schwarze, matte Überzüge gefällt. Bi wird als gallussaures Bi niedergeschlagen. Cu wird mit Pb vollständig ausgeschieden. (Chem.-Ztg. 37. 1281—82. 18/10. Elberfeld.) JUNG.

Bernhard Neumann und Robert K. Murphy, *Titanbestimmung durch Titration mit Methylenblau*. Es wird ein Überblick über die bisher angewandten Methoden zur Titanbest. gegeben u. eine neue Methode beschrieben, welche darauf beruht, daß vierwertige Titanverb. in s. Lsg. zu dreiwertigen reduziert und diese durch Methylenblau wieder oxydiert werden. Methylenblau wird zunächst entfärbt, schließlich bleibt mit einem Tropfen die blaue Farbe des Methylenblaus bestehen. Die verbrauchte Menge Methylenblau ist der vorhandenen Menge Titantrichlorid genau proportional; am besten eignen sich salzsaure Lsgg. Die Genauigkeit der Methode ist größer als die irgend einer anderen Titanbestimmungsmethode und ist die einzige, welche gestattet, Titan direkt in Ggw. von Eisen, Kieselsäure, Ton-

erde usw. zu bestimmen. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 613—16. 17/10. [29/8.] Chem.-techn. Inst. Techn. Hochsch. Darmstadt.) JUNG.

H. Manz, *Das Vanadin, sein Nachweis, seine Bestimmung und pharmazeutische Verwendung.* Eine umfassende Literaturzusammenstellung darüber. (Pharm. Zentralhalle 54. 1095—99. 23/10. München.) GRIMME.

L. Meunier, *Über die Einwirkung von Chinonen auf Wolle und andere Protein-substanzen.* Die von SCHARWIN (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 254; C. 1913. I. 2182) mitgeteilten Ergebnisse sind zum großen Teil bereits entweder von MEUNIER und SEYEWETZ oder von MEUNIER allein vor mehreren Jahren publiziert worden. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 616. 17/10. [24/9.]) JUNG.

N. Welwart, *Über eine neuartige Nachreaktion von mit Perborat oder perborat-haltigen Seifenpulvern behandelter Wäsche.* Vf. berichtet über einen Fall, daß blaue Sommerdecken aus mercerisierter Baumwolle, die bei der Übersiedlung in eine andere Stadt in eine weiße gewaschene Baumwollbettdecke eingehüllt waren, diese rot färbten. Vf. untersuchte die Decken, die zur Wäsche verwandte Seife, bezw. das benutzte Seifenpulver. In diesem letzteren wies Vf. etwa 4,5% Natriumperborat nach, ebenso konnte er in der weißen Baumwolldecke durch Auslaugen mit W. von 35—40° noch beträchtliche Mengen von unzers. Natriumperborat nachweisen. Daher ist anzunehmen, daß der blaue, in W. unl. Farbstoff der Bettdecken oder eine Komponente desselben in ganz geringer Menge durch das Perborat in einen in W. l. verwandelt wird, der durch die geringe Feuchtigkeit der weißen Bettdecke aufgenommen wird und diese lichtrot färbt. Vf. rät auf Grund ähnlicher Erfahrungen zu einer gewissen Vorsicht bei Verwendung von Natriumperborat und perborat-haltigen Seifenpulvern in der Wäscherei, insbesondere in Gebrauchsanweisungen zu ihrer Benutzung darauf aufmerksam zu machen, daß die mit diesen Präparaten behandelte Wäsche einer sorgfältigen Spülung zu unterziehen sei. (Seifensieder-Ztg. 40. 898. 20/8. Wien 9. Öffentl. chem. Lab.) ROTH-Cöthen.

Technische Chemie.

W. Strommenger, *Neues direktes Ammoniakgewinnungsverfahren ohne Destillation.* (Vgl. HECK, S. 390.) Es wird eine Vorrichtung bekannt gegeben, durch welche es ermöglicht wird, das schwefelsaure Ammoniak auf direktem Wege, d. h. unter Wegfall der Dest., herzustellen. Die eigentliche Neuerung beschränkt sich auf eine Vorrichtung zur Entteerung des Gases vor Eintritt in den Sättiger. (Stahl u. Eisen 33. 1694—97. 9/10.) BLOCH.

H. Hanemann und B. Kühnel, *Das Verhalten gehärteter und angelassener untereutektoider Stähle.* (Vgl. Stahl u. Eisen 31. 1365; C. 1911. II. 1388.) Das kohlenstoffärmste Material (mit 0,05% C) wird beim Abschrecken von der Verschiedenheit der Temp. wenig beeinflußt. Bei einem C-Gehalt von 0,08% u. mehr aber werden die gefundenen Höchstwerte der Zerreißfestigkeit bei Abschrecktemp. erreicht, welche der kritischen Temp. A_3 naheliegen. Bei untereutektoiden Stählen darf A_3 überschritten werden, bei übereutektoiden muß man sich unter A_3 halten. Ein ausgeprägter Höchstwert der Festigkeit zeigt sich zwischen den Kohlenstoffgehalten 0,34 und 0,44%. Bei Wasserhärtung liegt dieser Höchstwert bei einem etwas geringeren C-Gehalt als bei der Ölhärtung. Die Härte nimmt bis zu einem C-Gehalt von 0,44% zu und bleibt sich dann bei wachsendem

C-Gehalt annähernd gleich. — Der durch Anlassen auftretende Festigkeitshöchstwert wird mit abnehmendem C-Gehalt bei tieferen Anlaßhitzen erreicht. Bei niedrig gekohlten Stählen kann nach dem frühen Auftreten der Festigkeitswerte daran gedacht werden, daß die Zers. der festen Lsg. schon bei niederen Anlaßhitzen, bezw. schon nach dem Abschrecken eingetreten sei. Der durch Abschrecken u. Anlassen erreichte Festigkeitswert liegt bei 0,65% C. (Stahl u. Eisen 33. 1686—89. 9/10. Metallograph. Abt. Eisenhüttenmänn. Lab. Techn. Hochschule Berlin.) BLOCH.

F. Friedemann, *Die Überführung des Linoxyns in lösliche Form für Imprägnierungszwecke*. Nach Vf. (vgl. auch FRITZ, Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 20. 48; C. 1913. I. 1371) ist Eg. das beste und generellste Lösungsmittel für oxydiertes Leinöl. Nur die höchsten Oxydationsstufen des Linoxyns sind in Eg. swl. bezw. unl. Destilliert man dann die Essigsäure ab, so ist das zurückgebliebene Linoxyn in gewöhnlichen organischen Solvenzien, wie A., Ä., Bzl., CS₂ usw. l. geworden, bleibt aber unl. in PAe. Für praktische Zwecke läßt man einige % Essigsäure in dem Linoxyn. Bei der Einw. der konz. Essigsäure auf das Linoxyn tritt wohl eine Umlagerung des O ein. Um eine Terpentinöllsg von dem l. gemachten Linoxyn zu gewinnen, muß man am besten das Kochen vermeiden und nur lauwarmes Öl benutzen. Das l. gemachte Linoxyn kann man zum Wasserdichtmachen von verschiedenen Stoffen wie Leder, Textilwaren usw. (DRP. 258853; C. 1913. I. 1643) verwenden, bezw. kann man auch, wenn man beim Lösen des Linoxyns in konz. Essigsäure gleichzeitig Kolophonium und Kaurikopal löst, l. Linoleumzement darstellen und so jeden beliebigen porösen Stoff mit Linoleum imprägnieren. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 20. 213—15. September.) ROTH-Cöthen.

Martin Klassert, *Kautschukharze, ein kleiner Beitrag zu ihrer Kenntnis*. Vf. berichtet über die Unters. von 5 Sorten Kautschukharz, von denen 4 aus dem gleichen Rohmaterial stammten, nur einer verschiedenen Behandlung unterlegen hatten, während das 5. ein „gereinigtes, fl. Harz“ darstellte. Nr. 1, das Rohharz war gelblich, opak, mit muscheligen Bruch, leicht zerreiblich, hatte auch in der Kälte den charakteristischen Rohkautschukgeruch. — Nr. 2, dasselbe getrocknet und umgeschmolzen, gelbbraun, klar durchsichtig, wie Kolophonium brechend, beim Pulvern stark elektrisch werdend, in der Kälte fast geruchlos. Der Kautschukgeruch wurde erst beim Reiben oder Erhitzen bemerkbar. — Nr. 3, die vorige Ware, pulverisiert, ein gelbliches Pulver. — Nr. 4, die Rohware nach besonderem Verf. aufgehellt und zerrieben, ein fast weißes Pulver, in der Kälte geruchlos. — Nr. 5, eine zähe, mit mkr. Krystallen durchsetzte, graubraun gefärbte, salbenartige Masse. Die Harze waren in allen gebräuchlichen, organischen Solvenzien in der Wärme ll., fielen beim Erkalten wieder aus, mit Ausnahme der Lsgg. in chlorhaltigen Solvenzien. Die Lsgg. in Fetten u. Mineralölen erstarren beim Abkühlen zu einer gallertartigen Paste, die beim Reiben geschmeidig wird. Nachstehend die ermittelten Konstanten der Harze:

	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3	Nr. 4	Nr. 5
Feuchtigkeit	3,6	0,2	0,3	25,1	8,4
Asche	1,0	2,5	1,1	0,8	0,3
F.	112—118°	92—98°	110—118°	114—119°	—
Jodzahl	34,2	36,3	36,0	28,3	82,3
VZ.	90,5	85,9	86,8	62,3	77,5
SZ.	1,3	1,2	1,3	0,9	23,8
EZ. (Differenz)	89,2	84,7	85,5	61,4	53,7

Ein mit Harz Nr. 2 angestellter Vers. ergab die leichte Destillierbarkeit, so

daß es sich bequem in verschiedene Verbb. zerlegen ließ. Hierüber wird später berichtet. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 471—72. 29/8. [8/8.]; Pharm. Zentralhalle 54. 1129—31. 30/10.)

GRIMME.

Gustav Bonwitt, *Über die Nomenklatur des Celluloids*. Der Vf. will den Namen *Celluloid* reserviert wissen für die innige, beständige Mischung von Nitrocellulose mit Campher, welche dadurch gekennzeichnet ist, daß sie bei gewöhnlicher Temp. hornartig fest u. dennoch in hohem Grad elastisch, bei erhöhter Temp. aber formbar und plastisch ist, um bei gewöhnlicher Temp. wieder die frühere Härte anzunehmen. Die Möglichkeit, auf diesem Wege die Plastizität jederzeit zur Geltung zu bringen, bildet ein wichtiges Moment in der Charakteristik des Celluloids. Plastische MM., welche aus hydratisierten Acetylcellulosen mit Campher entstehen, werden vom Vf. als *celluloidartige Massen* bezeichnet. Aus Nitro-, bezw. Acetylcellulose durch Auflösen in Amylalkohol, bezw. Acetylentetrachlorid u. Verdunstenlassen des Lösungsmittels geformte Gebilde von einiger Geschmeidigkeit, denen die Plastizität in der Wärme fehlt, werden *weichgemachtes Kollodium*, bezw. *weichgemachte kollodiumartige Massen*, in der M. vorhandene Zusätze, welche lediglich weich u. geschmeidig machen, *Weichmachungsmittel* genannt. Nur diejenigen Substanzen, welche den Campher bei der Einw. auf Nitrocellulose oder einen anderen Celluloseester vollwertig zu ersetzen vermögen, d. h. sie in plastische MM. überführen, dürfen als *Campherersatzmittel* und die mit ihnen gewonnenen plastischen Prodd. selbst als *celluloidartige Massen* bezeichnet werden. Nur äußerlich dem Celluloid ähnelnde Ersatzprodd., welche weder Celluloseester, noch Campher enthalten, welche aber in der einen oder anderen Richtung Celluloid ersetzen können (Galalith, Bakelit, Monit, Viscoid etc.), werden als *Ersatzprodd. des Celluloids*, bezw. als *celluloidähnliche Massen* anzuführen sein. (Chem. Ind. 36. 630—31. 15/10. [22/9.*] Berlin-Wien.)

BLOCH.

Bibliographie.

Handbuch der Analytischen Chemie, herausgegeben von **F. Peters**. (14 Bände.) Heidelberg 1913. gr. 8. — Lieferung 1: S. 1—64 (v. Bd. II: Arsen, Antimon, Zinn). Subskriptionspreis für jede Lieferung Mark 2.

Band I (Allgemeiner Teil) erscheint nach Abschluß des besonderen Teiles (Band II—XIV).

Heuser, E. J., Die Apparatfärberei der Baumwolle und Wolle, unter Berücksichtigung der Wasserreinigung u. der Apparatbleiche der Baumwolle. Berlin 1913. gr. 8. VII u. 301 SS. mit 191 Figuren. Leinenband. Mark 8.

Lewis, V. B., and **Brame, J. S. S.**, Service Chemistry. 4. edition. London 1913. 8. 592 pg. with figures. cloth. Mark 15,50.

Macauley, W. H., The Laws of Thermodynamics. Cambridge 1913. 8. 80 pg. cloth. Mark 3,20.

Strasburger, E., **Benecke, W.**, **Hertwig, O. u. E.**, **Keibel, F.**, u. a., Zellen- und Gewebelehre, Morphologie u. Entwicklungsgeschichte. 2 Teile. (Aus: Kultur der Gegenwart.) Leipzig 1913. gr. 8. mit 548 Figuren. Mark 25.

Teil I: Botanischer Teil, von STRASBURGER u. BENECKE. VII u. 338 SS. mit 135 Figuren. Mark 10. — Teil II: Zoologischer Teil, von HERTWIG, HEIDER, KEIBEL u. a. VII u. 538 SS. mit 413 Figuren. Mark 15.