

## Apparate.

A. P. Bjerregaard, *Ein Apparat zur Bestimmung des Schmelzpunktes von Substanzen, die unscharf schmelzen.* Der an der Hand zweier Figuren beschriebene App., der hauptsächlich zur Best. des F. von Asphalt u. Destillationsrückständen des Petroleumens dienen soll, besteht in der Hauptsache aus einem Eisenblock, der zur Aufnahme des Schmelzgutes mit mehreren schrägliegenden Rinnen versehen ist. Die Erhitzung erfolgt von unten mittels Gasflamme, die Messung der Temp. mittels Thermometer, das in einer mit Hg beschickten Vertiefung steht. Alles Nähere sagt das Original. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 938—40. Nov. [30/7.] 1913. Cleveland, O. Lab. d. Canfield Oil Co.) GRIMME.

M. Skossarewski und F. Germann, *Anordnung, um eine automatische Zirkulation eines Gases in einem geschlossenen System zu ermöglichen.* Es werden zwei Vorrichtungen beschrieben, bei denen mittels je zweier mechanisch angetriebener Quecksilberpumpen Gas in einem ganz aus Glas zusammengesetzten Röhren- und Kugelsystem automatisch bewegt werden kann. (Journ. de Chim. physique 11. 584—88. 1/11. [15/2.] 1913. Lab. f. physik. Chem. an d. Univ. Genf.) MEYER.

B. Szilard, *Über ein statisches Voltmeter für direkte Ablesung, das zur Messung sehr schwacher Ströme bestimmt ist.* Nach denselben Prinzipien, nach denen das Spiralmanometer (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 779; C. 1913. I. 1485) konstruiert worden war, wird ein Voltmeter von größerer Einfachheit, Widerstandsfähigkeit u. größerer Empfindlichkeit gebaut. Die Genauigkeit beträgt 2%. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 768—70. [3/11.\* 1913.]) MEYER.

P. Spies, *Ein Apparat zur Erläuterung der Elektronenbewegung beim Zeemanphänomen.* Die Vorrichtung dient allgemein zur Zus. von Kreisbewegungen gleicher oder verschiedener Größe, Drehrichtung u. Frequenz. Bei gleichen Größen, aber verschiedener Frequenz u. Drehrichtung ergibt sich eine Erläuterung des Zeemanphänomens. (Physikal. Ztschr. 14. 1179. 15/11. [Sept.] 1913. Posen. Wien. Naturforscherversammlung.) BYK.

E. H. Riesenfeld, *Ein neuer Spektralbrenner.* 2. Mitteilung. (Vgl. Chem.-Ztg. 30. 704; C. 1906. II. 941.) Der Vf. empfiehlt bei Anwendung der chemischen Zerstäubungsmethode einen neuen *Spektralbrenner*, bei welchem der Oberteil anstatt aus Metall aus Glas gefertigt ist. Die zu untersuchende Fl. gibt man ebenso wie beim elektrolytischen Spektralbrenner in das im Innern der Brennerröhre befindliche Glasschälchen und fügt etwa 1 ccm 10%ig. HNO<sub>3</sub> u. ein Stück granulierten Zinks hinzu. Der Brenner wird von der Firma FRANZ HUGERSHOFF, Leipzig, in den Handel gebracht. (Chem.-Ztg. 37. 1372. 8/11. 1913. Chem. Univ.-Lab. Freiburg i. Br.) JUNG.

**Artur Fornet**, *Neuer Schnellwasserbestimmer für Nahrungs- und Futtermittel*. Der *Schnellwasserbestimmer* besteht aus einem Trockenschrank zur gleichzeitigen Best. von 2 Proben u. einer Hebelwage. Der Trockenschrank erreicht innerhalb weniger Minuten 160° und hält die Temperatur gut konstant. Die Wage ist eine gewichtslose Hebelwage, auf der die zu trocknende Substanz bis zu einer Marke auf tarierten Metallschalen abgewogen wird, um nach dem Trocknen, und zwar noch heiß, zurückgewogen zu werden. Die gefundenen Prozente W. können ohne Umrechnung abgelesen werden. Bei angeheiztem Schrank dauern je 2 Bestst. nur etwa 10 Minuten, und zwar bei einer für die Praxis vollkommen ausreichenden Genauigkeit. (Chem.-Ztg. 37. 1400. 13/11. 1913. Berlin.) JUNG.

**Herbert Lickfett**, *Absorptionsvorlage speziell bei Stickstoffbestimmungen für Ammoniakdestillationen*. Der wesentliche Unterschied zwischen der neuen *Absorptionsvorlage* (Fig. 1) und den bisher bekannten Vorlagen besteht darin, daß das Kugelrohr sich im Innern des Kolbens befindet u. zweckmäßig mit einem Tropfenfänger versehen ist. Man kann durch diese Anordnung die Menge der Fl. in der Vorlage nach Belieben variieren. Die Vorlage ist von der Firma Dr. HEINRICH GÖCKEL & Co., Berlin NW. 6, Luisenstr. 21, zu beziehen. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 688. 14/11. [20/10.] 1913.) JUNG.



Fig. 1.

**Tatsumi Ishiware**, *Eine leicht desinfizierbare Pumpenvorrichtung zur Entnahme von Wasserproben für bakteriologische und chemische Untersuchungen*. Die Pumpe läßt sich sehr leicht desinfizieren u. ist nach dem Prinzip einer Saugpumpe gebaut. Der Pumpentiefel, der in seiner äußeren Form an die Fahrradfußpumpen erinnert, besteht aus einem vertikal gestellten, langen zylindrischen Messingrohr. Er ist 41 cm lang und von einer lichten Weite von 37 mm. Unten ruht das Pumpenrohr standfest auf einer steigbügelähnlichen Fußspitze mit ca. 19 cm langer und 13 cm breiter Fußplatte, auf welche der Pumpende mit seinem Fuß tritt, um den App. während des Pumpens festzuhalten. Am oberen Ende des Pumpenrohres zweigt rechtwinklig die horizontal verlaufende, 20 cm lange Ausflußröhre ab, deren Endstrecke nach abwärts gebogen ist. In dem Pumpentiefel kann ein luftdicht schließender Kolben mittels einer Kolbenstange hin und her geführt werden; der Kolben besitzt eine zentrale Öffnung, die durch eine über der Bohrung liegende Ventilkugel aus Gummi je nach den Druckverhältnissen einen dichten Abschluß erfährt; ein über dem Kolben angebrachtes Gehäuse beschränkt die Ventilkugel in ihren Exkursionen. Das untere Ende des Pumpentiefels mündet in eine metallische Knieverschraubung, welche zur Verb. mit einem als Saugrohr funktionierenden Gummischlauch dient. Der durch eine Drahtanlage gesteierte Gummischlauch, der nach Bedarf mit Hilfe von Verschraubung durch Ansatzrohre verlängert werden kann, endigt mit einem metallenen Ventilansatz, der bei Entnahme in die zu untersuchende Wasserschicht zu senken ist. Der 13 m lange Ventilansatz stellt eine zylindrische, unten geschlossene Röhre dar, in deren Seitenwand acht parallele Reihen von je 4 runden, 4 mm weiten Öffnungen zum Einlaß des W. angebracht sind. Dieses Rohrstück besitzt an seinem oberen Ende eine durch Ventilkugel oben verschließbare Öffnung; das Ventil ist in eine Verschraubung eingeschlossen, welche die Verb. mit dem Gummischlauch herstellt.

Als eine praktisch leicht durchführbare Desinfektionsmethode dieser Pumpe

erschien das Vollpumpen mit Carbonsäure. (Arch. f. Hyg. 81. 58—64. [5/6. 1913.] Tokio. Hyg. Inst. München.) PROSKAUER.

Paul Hoffmann, *Eine einfache Methode zur Kalibrierung des Differentialblutgasapparates*. Beschreibung und Abbildung vgl. Original. (Journ. of Physiol. 47. 272—74. 7/11. 1913. Cambridge. Physiol. Lab.) GUGGENHEIM.

Fred Berry und L. H. van Buskirk, *Ein modifizierter Apparat für Ammoniakdestillationen*. Die Vff. beschreiben an der Hand mehrerer Abbildungen einen praktischen Destillationsapp., bei dem es durch eine besondere Kühlerform möglich ist, daß Destillations-, sowie Absorptionskolben von derselben Seite zugänglich sind. Alles Nähere ist im Original nachzusehen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 941—43. November. [2/9.] 1913. Columbus, Ohio. Ohio State Board of Health.) GRIMME.

## Allgemeine und physikalische Chemie.

Berthold Block, *Auslaugung und Trennung*. Fein verteilte Stoffe sinken in stehenden Fll. mit einer konstanten Geschwindigkeit zu Boden, die von der Korngröße des Stoffes abhängt. Diese Fallgeschwindigkeit ist bei Auslaugungen zu beachten, da die Geschwindigkeit der entgegenströmende Fll. nicht größer als diese Konstante sein darf. Es werden einige experimentell bestimmte *Fallgeschwindigkeiten* angegeben:

	Fallgeschw. in mm pro Sek.
Quarzkörner, 1 mm . . . . .	100
„ 2 „ . . . . .	140
„ 4 „ . . . . .	190
Schlamm in Wasserreinigern . . . . .	0,02
Cyanatriumkrystall, 7 mm Kantenlänge, Lauge 29° Bé, 30° C. . . . .	30
Kochsalz in konz. Sole bei 20° C., feinkörniges Vakuumsalz . . . . .	30—60
Ganze Wolken feinen Salzes . . . . .	75
Grobsalz, 3—5 mm Kantenlänge . . . . .	175
Chlorbariumsals in gesättigter Lauge bei 20° C., feinkörnig, blättrig . . . . .	5—50.

Will man also Kochsalz von der Sole durch Abziehen trennen, so muß man die aufsteigende Fl.-Geschwindigkeit unter 30 mm in der Sekunde wählen. Bei 50 cbm Sole stündlich wäre dazu ein runder Behälter von mindestens 780 mm Durchmesser erforderlich. Bei Chlorbarium würde schon ein Behälter von 1900 mm Durchmesser notwendig sein. Es wird ferner berechnet, wie lange Schlammwasser in einem Klärbassin bestimmter Größe verweilen muß, bis sich die Schlammteilchen zu Boden gesetzt haben. Soll ein feinverteiltes Gut gleichmäßig gewaschen und getrennt werden, so ist erforderlich, daß alle Teilchen innig und gleichmäßig mit der Waschflüssigkeit in Berührung kommen. Nimmt man ein zylinderförmiges Gefäß, welches mit dem Gut beschickt ist, und in welches die Waschflüssigkeit von unten her durch ein engeres eintritt, so ist der *Böschungswinkel* zu beachten, den der Stoff bei seiner losen Schüttung bildet. Es werden zum Schluß für bestimmte Fälle der Durchmesser der Eintrittsdüse und die Neigung des Bodens des Zylinders berechnet. (Chem.-Ztg. 37. 1425—28. 20/11. 1913.) MEYER.

Julius Hirniak, *Beiträge zu chemischen Kinetik*. I. 1. Über den Einfluß der synchronischen Konzentrationsveränderung auf den Gang einer monomolekularen

*Reaktion.* Er wird in rein mathematischer Form der besondere Fall behandelt, daß die Anfangskonzentration  $C$  eines reagierenden Stoffes bei einer monomolekularen Rk. nicht konstant bleibt oder abnimmt, sondern mit der Zeit als Funktion der Zeit zunimmt. War die Anfangskonzentration gleich  $C_0$ , und ist sie nach Verlauf der Zeit  $t$  auf  $C_0 + mt$  gestiegen, so ist die Geschwindigkeit des Vorganges  $\frac{dx}{dt} = k(C_0 + mt - x)$ . Durch Integration, die unter anderen auch durch elementare Summation ausgeführt wird, ergibt sich:

$$x = C_0[1 - e^{-kt}] + m \left[ t - \frac{1}{k}(1 - e^{-kt}) \right],$$

eine Gleichung, die für  $m = 0$ , also für unveränderliche Anfangskonzentration in die gewöhnliche monomolekulare Gleichung:  $x = C_0(1 - e^{-kt})$  übergeht. Die komplizierteren Fälle mit den Anfangskonzentrationen  $C_0 + m t^2$ ,  $C_p + m t^3$  usw. werden nur gestreift.

2. *Über die periodischen, chemischen Reaktionen.* Der Inhalt dieses Abschnittes ist schon früher (Ztschr. f. physik. Ch. 75. 675; C. 1911. I. 703) wiedergegeben worden.

3. *Bemerkungen zu den Gleichungen der mono- und bimolekularen, chemischen Kinetik.* Dieser Teil ist rein mathematischen Inhaltes und gibt eine anschauliche Methode, die Differentialgleichungen der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit in manchen allgemeinen Fällen niederzuschreiben. Wandelt sich z. B. ein Stoff  $M_1$  in mehrere andere Stoffe  $M_2, M_3, M_4$  usw. mit den Geschwindigkeitskonstanten  $k_1, k_2, k_3, k_4$  usw. um, und werden die Konzentrationsänderungen der einzelnen Stoffe mit  $\xi_1, \xi_2, \xi_3, \xi_4$  usw. bezeichnet, so läßt sich sogleich folgendes System von Differentialgleichungen aufstellen:

$$\begin{array}{l} \frac{d\xi_1}{dt} = (k_1 + k_2 + \dots + k_n)(A_1 - \xi_1), \\ \frac{d\xi_2}{dt} = -k_1(A_1 - \xi_1), \end{array} \quad \left| \begin{array}{l} \frac{d\xi_3}{dt} = -k_2(A_1 - \xi_1), \\ \dots \dots \dots, \\ \frac{d\xi_{n+1}}{dt} = -k_n(A_1 - \xi_1), \end{array} \right.$$

für welche die Integrale leicht anzugeben sind:

$$\begin{array}{l} \xi_1 = A_1 [e^{-\sum k \cdot t} - 1], \\ \xi_2 = \frac{k_1 \cdot A_1}{\sum k} [e^{-\sum k \cdot t} - 1], \end{array} \quad \left| \begin{array}{l} \xi_3 = \frac{k_2 \cdot A_1}{\sum k} [e^{-\sum k \cdot t} - 1], \\ \dots \dots \dots, \\ \xi_{n+1} = \frac{k_n \cdot A_1}{\sum k} [e^{-\sum k \cdot t} - 1], \end{array} \right.$$

wenn  $\sum k$  statt  $k_1 + k_2 + k_3 + \dots + k_n$  gesetzt wird.

In analoger Weise lassen sich auch kompliziertere monomolekulare Systeme in verhältnismäßig einfachen Ausdrücken niederschreiben, wie an mehreren Beispielen gezeigt wird.

Es wird dann die Kinetik von Folgerkk. in ähnlicher Weise auf mathematischem Wege diskutiert. Hierbei werden die kinetischen Differentialgleichungen für verschiedene Rkk., z. B. für das System  $2M_1 \rightarrow 2M_2 \rightarrow 2M_3$  aufgestellt und zu differenzieren gesucht, was sich auch in einzelnen Fällen durchführen ließ.

II. *Über den Temperaturkoeffizienten der Reaktionsgeschwindigkeiten.* Nach der HALBANSchen Regel besitzen die molekularen Rkk. einen hohen Temperaturkoeffizienten, während die höhermolekularen Rkk. durch kleine Temperaturkoeffizienten ausgezeichnet sind. Diese Regel wird zu prüfen gesucht, indem eine bimolekulare Rk. einmal in einem fremden Lösungsmittel als bimolekularer Vor-

gang, ein zweites Mal in einem der reagierenden Stoffe als Lösungsmittel als monomolekularer Vorgang untersucht wird. Indessen im Gegensatz zu der HALBANschen Regel ergab die Rk.:  $C_6H_5N(CH_3)_2 + C_2H_5J = C_6H_5N(CH_3)_2(C_2H_5)J$  in Dimethylanilin als Lösungsmittel, also monomolekular, einen kleineren Temperaturkoeffizienten als in Methylalkohol, wo sie bimolekular verläuft. Mit dem Steigen der Temp. verringert sich der Wert des Temperaturkoeffizienten.

Es wurden dann noch einige heterocyclische Basen in gleicher Weise untersucht, wobei sich herausstellte, daß der Temperaturkoeffizient um so größer ist, je kleiner die Reaktionsgeschwindigkeit des Vorganges ist:

	$t$	$k$	$k_{t+10}/k_t$	$k_{80}$
<i>p</i> -Toluidin . . . . .	39,8	0,000 252	2,24	—
Pyridin . . . . .	42,3	0,000 088 2	2,51	—
$\alpha$ -Picolin . . . . .	39,9	0,000 012 5	2,882	—
Chinolin . . . . .	42,25	0,000 007 66	3,019	0,000 054 5
Kollidin . . . . .	39,8	0,000 010 9	3,239	0,000 130 2
$\alpha$ -Naphthochinolin . . . . .	39,9	0,000 005 07	3,372	0,000 060 6.

Weitere Untersuchungen an *Isochinolin*,  $\beta$ -Naphthochinolin, *Chinaldin* deuten auf das Vorhandensein gewisser Regelmäßigkeiten sterischen Charakters hin. Die Geschwindigkeiten der einzelnen Prozesse sind in erster Linie um so geringer, je mehr das tertiäre N-Atom von anderen Atomgruppen räumlich umhüllt ist. Ferner wächst in noch deutlicherer Weise der Wert des Temperaturkoeffizienten mit dem Grade des Verdecktseins des N-Atoms in den Zusammenstellungen:

1. Dimethyl-*p*-Toluidin-Dimethyl-*o*-Toluidin,
2. Pyridin- $\alpha$ -Pikolin-Kollidin,
3. Isochinolin-Chinolin- $\alpha$ -Naphthochinolin-Chinaldin.

In den Zusammenstellungen:

4. Pyridin-Isochinolin,
5. Chinolin- $\beta$ -Naphthochinolin,

in denen der Grad des Verdecktseins ganz gleich ist, ergeben die Temperaturkoeffizienten aber dieselben Werte.

Zur Erklärung dieses sterischen Einflusses wird der Begriff des *chemischen Reaktionszentrums* eingeführt, jener Stelle im Molekül, die im gegebenen System chemisch aktiv erscheint.

Zum Schluß werden einige Bemerkungen zur mechanischen Auffassung der chemischen Prozesse gemacht, u. wird die HALBANsche Regel diskutiert. (Ukrainische Ševčenko-Gesellschaft der Wissenschaften, Mathematisch-naturwissenschaftlich-ärztliche Sektion, 1911. 1—101. Lemberg. Sep. vom Vf.) MEYER.

A. Boutaric, *Über die Gleichung:  $A - U = T \frac{dA}{dT}$* . (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 1080; C. 1913. I. 207.) Es wird der Versuch gemacht, die Gleichung:  $A - U = T \frac{dA}{dT}$ , in der  $U$  die bei einer *Reaktion* auftretende Änderung der *Gesamtenergie*,  $A$  das Maximum der als Arbeit zu gewinnenden Energie und  $T$  die absolute Temp. des Vorganges bedeutet, in exakterer Weise als gewöhnlich abzuleiten. Außerdem wird der Begriff der maximalen Arbeit eingehend diskutiert. (Journ. de Chim. physique 11. 638—49. 1/11. [24/6.] 1913. Lab. für Physik an der Univ. Montpellier.) MEYER.

H. Freundlich und N. Ishizaka, *Nachtrag zu der Abhandlung: „Über die Beziehungen zwischen Kolloidfällung und Adsorption und über die Fällungs-*

*geschwindigkeit.* (Vgl. ISHIZAKA, Ztschr. f. physik. Ch. 83. 97; C. 1913. I. 2079.) Die Fällungsgrad-Zeitkurven bei der *Flockung* (durch Kaliumsalicylat oder  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) können auch durch eine Differentialgleichung:  $dx/dz = 2k'z(1 + b'x)(1 - x)$  wiedergegeben werden. Eine Entscheidung darüber, ob eine Gleichung zweiter oder erster Ordnung vorzuziehen ist, ist noch nicht möglich. (Ztschr. f. physik. Ch. 85. 398—400. 11/11. [12/10.] 1913. Braunschweig. Physik.-chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

**Richard Zsigmondy**, *Über Gelstrukturen.* (Vortrag vor der 85. Vers. deutscher Naturforscher und Ärzte. Wien. 21—28. Sept. 1913.) Vf. bespricht in zusammenfassender Darst. die Definition der Gele, die über die Gelstruktur aufgestellten Theorien und die experimentellen Unterss. der Struktur (vgl. ZSIGMONDY, Kolloidchemie, Leipzig 1912; Ztschr. f. anorg. Ch. 71. 356; C. 1911. II. 1416; BACHMANN, Ztschr. f. anorg. Ch. 73. 125; 79. 202; C. 1912. I. 628; 1913. I. 1086; ZSIGMONDY, BACHMANN u. STEVENSON, Ztschr. f. anorg. Ch. 75. 189; C. 1912. II. 320; ZSIGMONDY u. BACHMANN, Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 11. 145; 12. 16; C. 1913. I. 3. 1487). (Physikal. Ztschr. 14. 1098—1105. 15/11. 1913.) GROSCHUFF.

**A. Korn**, *Das Elektron als pulsierendes Teilchen mit konstantem Pulsationsquantum.* Die Theorie pulsierender Teilchen von BJERKNES, die die Gravitationsanziehung schwerer Massen liefert, läßt sich so umformen, daß für Elektronen Abstoßung umgekehrt proportional dem Quadrat der Entfernung resultiert. Dazu ist es nötig, den pulsierenden Teilchen eine konstant bleibende Pulsationsgeschwindigkeit als Bedingung aufzuerlegen. Das Quantum pulsierender lebendiger Kraft müßte sich um so eher erhalten, je schneller die Pulsationen sind. Vf. bringt dies mit der nahezu vollkommenen Unveränderlichkeit der Atome in Zusammenhang. (Physikal. Ztschr. 14. 1109—12. 15/11. [Sept.] 1913. Charlottenburg. Wien. Naturforscherversammlung.) BYK.

**J. Franck und G. Hertz**, *Über den Zusammenhang zwischen Stoßionisation und Elektronenaffinität.* (Vgl. J. FRANCK, Physikal. Ztschr. 14. 623; C. 1913. II. 1019.) Da weder freie Weglänge, noch Ionisierungsspannung die Unterschiede der Edelgase mit geringer Elektronenaffinität gegenüber den elektronegativen erklären können, so nehmen Vf. an, daß in ersterem Falle die Zusammenstöße von Atomen u. Elektronen in höherem Maße elastisch sind als in letzterem. Das läßt sich auch experimentell zeigen, insbesondere durch die Form der Stromspannungskurve in reinen Edelgasen, die wiederholte Knicke im Abstände der betreffenden Ionisierungsspannung aufweist. (Physikal. Ztschr. 14. 1115—17. 15/11. [Sept.] 1913. Berlin. Wien. Naturforscherversammlung.) BYK.

**Clemens Schaefer**, *Die träge Masse schnell bewegter Elektronen.* (Nach Versuchen von Herrn Günther Neumann.) Die Verss. von A. H. BUCHERER (Physikal. Ztschr. 9. 755; C. 1909. I. 124), deren Schlüssigkeit von BESTELMEYER hauptsächlich auf Grund ihrer geringen Anzahl bezweifelt wurde, werden wiederholt. Die Gültigkeit der LORENTZ-EINSTEINSchen Theorie des Geschwindigkeitseinflusses auf die Elektronenmasse, d. h. des *Relativitätsprinzips*, geht deutlich aus den Verss. hervor, sofern die aus verschiedenen Geschwindigkeiten berechnete Ruhemasse sich als konstant erweist. Nach M. ABRAHAM berechnet (vgl. Physikal. Ztschr. 5. 576; C. 1904. II. 1095), zeigt dagegen die Ruhemasse einen merklichen Gang. Als spezifische Ladung der neutralen Elektronen wird  $\frac{e}{m} = 1,765 \cdot 10^7$

elektromagnetische Einheiten erhalten. (Physikal. Ztschr. 14. 1117—18. 15/11. 1913. Breslau. Wien. Naturforscherversammlung.) BYK.

**K. F. Herzfeld**, *Über die Zahl der freien Elektronen in Metallen.* (Vgl. Ann. der Physik [4] 41. 24; C. 1913. II. 211.) Indem er die Dampfdruckformel von O. STERN (Physikal. Ztschr. 14. 629; C. 1913. II. 1016) auf die als Gas betrachteten Elektronen anwendet, findet Vf. die Zahl der Elektronen etwa gleich  $\frac{1}{600}$  der Atomzahl in Metallen. Hieraus erklärt sich ihre Einflußlosigkeit auf die spezifische Wärme. (Physikal. Ztschr. 14. 1119—22. 15/11. [Sept.] 1913. Wien. Naturforscherversammlung.) BYK.

**Paul Cermak**, *Zur Demonstration des Peltiereffekts bei hohen Temperaturen.* Hierzu dienen zwei thermoelektrisch wirksame, glühende Drähte, deren Lötstelle im verdunkelten Hörsaal je nach der Stromrichtung heller oder dunkler als ihre Umgebung erscheint. (Physikal. Ztschr. 14. 1178—79. 15/11. [Sept.] 1913. Gießen. Wien. Naturforscherversammlung.) BYK.

**S. R. Williams**, *Vergleichende Studien an magnetischen Erscheinungen. IV. Drehung von Stahl- und Nickelstäben durch ein longitudinales magnetisches Feld.* Nach WIEDEMANN unterliegt ein ferromagnetischer Draht in einem longitudinalen Magnetfeld einer Drehung. Dieser *Wiedemanneffekt* wird an 10 Eisen- u. 2 Nickelstäben geprüft, indem die Stäbe in ein Solenoid gebracht wurden und an ihrem oberen Ende einen Spiegel trugen, mit dessen Hilfe die Drehung photographisch registriert wurde. Stahl erwies sich als indifferent, während die anderen Eisen- u. die Nickelstäbe gedreht wurden. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 36. 555 bis 562. Nov. 1913. [Nov. 1912.\*] Physikal. Lab. d. Oberlin College. Oberlin, Ohio.) MEYER.

**A. Berthoud**, *Die verallgemeinerte Formel von Maxwell.* In einer früheren Abhandlung (Journ. de Chim. physique 9. 352—81; C. 1911. II. 419) war gezeigt worden, daß die MAXWELLSche Formel für die Verteilung der Geschwindigkeiten

der Gasmoleküle:  $\Delta n = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{3}{2}\right)^{3/2} \cdot n \cdot e^{-3/2 \cdot \frac{u^2}{g^2}} \left(\frac{u^2}{g^2}\right)^{3/2} \frac{\Delta u}{u}$  sich nur auf ein monoatomares Gas anwenden läßt. Für ein beliebiges Gas muß man den Faktor  $3/2$  ersetzen durch das Verhältnis der spezifischen Wärme bei konstantem Volumen zur Gaskonstante  $C_v/R$ .  $\Delta n = C \cdot n \cdot e^{-\frac{C_v}{R} \cdot \frac{u^2}{g^2}} \left(\frac{u^2}{g^2}\right)^{\frac{C_v}{R}} \frac{\Delta u}{u}$ . Der Wert der Konstanten  $C$ , der früher nicht bestimmt worden war, ergibt sich nun zu:

$$C = \frac{2 \left(\frac{C_v}{R}\right)^{\frac{C_v}{R}}}{\Gamma\left(\frac{C_v}{R}\right)},$$

wo  $\Gamma$  die EULERSche Gammafunktion ist, so daß man für die verallgemeinerte MAXWELLSche Gleichung den Ausdruck:

$$\Delta n = \frac{2 \left(\frac{C_v}{R}\right)^{\frac{C_v}{R}}}{\Gamma\left(\frac{C_v}{R}\right)} \cdot n \cdot e^{-\frac{C_v}{R} \cdot \frac{u^2}{g^2}} \cdot \left(\frac{u^2}{g^2}\right)^{\frac{C_v}{R}} \cdot \frac{\Delta u}{u}$$

erhält. Ist ferner  $T$  die Temp. des Gases, welche dem quadratischen Mittel der Geschwindigkeiten  $g$  entspricht, während  $\tau$  die Temp. der Moleküle von der Geschwindigkeit  $u$  ist, so ist  $\frac{u^2}{g^2} = \frac{\tau}{T}$ , und damit ergibt sich:

$$\Delta n = \frac{\left(\frac{C_v}{R}\right)^{\frac{C_v}{R}}}{\Gamma\left(\frac{C_v}{R}\right)} \cdot n \cdot e^{-\frac{C_v}{R} \cdot \frac{\tau}{T}} \cdot \left(\frac{\tau}{T}\right)^{\frac{C_v}{R}} \cdot \frac{\Delta \tau}{\tau}.$$

Diese Gleichungen lassen sich nur auf solche Gase anwenden, deren spezifische Wärme von der Temp. unabhängig ist, gelten also für die gewöhnlichen Gase nur angenähert. Es werden für verschiedene  $C$ -Werte die  $v$ -Werte in ihrer Abhängigkeit vom Verhältnis  $\tau/T$  berechnet. Aus der Form dieser Kurven ergibt sich, daß das Maximum nicht mit der mittleren Temp. des Gases zusammenfällt, sich ihr aber um so mehr nähert, je größer  $C_v$  ist. Das ergibt sich auch schon aus der früher abgeleiteten Formel  $\tau_m = \frac{C_v - R}{C_v} \cdot T$ , in der  $\tau_m$  die Temp. bedeutet, welche dem Maximum von  $\Delta n$  entspricht.

In einer zweiten graphischen Darst. werden als Ordinaten die Molekülzahlen  $\Delta n$  für veränderliche Temp.-Intervalle  $\Delta \tau$  eingetragen, wenn das Verhältnis  $\frac{\Delta \tau}{\tau}$  konstant bleibt. Diese Gruppen von Molekülen, die also Temp.-Intervallen entsprechen, die der absoluten Temp. proportional sind, werden als *thermische Isomeren* bezeichnet. Als Abszisse dient der Logarithmus des Verhältnisses  $\tau/T$ .

Das Maximum in diesen, sowie in den vorhergehenden Kurven ist um so flacher, je größer die spezifische Wärme  $C_v$  ist. In dem Maße also, in dem die spezifische Wärme wächst, verringert sich die Anzahl der Moleküle, deren Temp. von der mittleren Temp. des Gases abweicht. (Journ. de Chim. physique 11. 577—83. 1/11. [26/3.] 1913. Lab. f. physik. Chem. an der Univ. Neuchatel.) MEYER.

Leigh Page, *Der photoelektrische Effekt*. COMPTON hat gezeigt (Philos. Magazine [6] 23. 579—93; C. 1912. I. 1955), daß man bei der Messung von photoelektrischen Strömen, die verschiedenen Potentialen entsprechen, auch die Kontaktpotentialdifferenz zwischen dem Metalle, das durch ultraviolettes Licht bestrahlt wird, und der Empfangselektrode berücksichtigen muß. Wie ferner RICHARDSON u. COMPTON (Philos. Magazine [6] 24. 575—94; C. 1913. I. 137) gezeigt haben, ist der Sättigungsstrom zwischen dem bestrahlten Metall u. der Empfangselektrode bei Ausschaltung dieses Kontaktpotentials unabhängig von der Wellenlänge des ultravioletten Lichtes und von der Natur des bestrahlten Metalles. Die Kurven erreichen ihr Maximum bei der Ordinate, die 0 V entspricht. Daraus ergibt sich, daß zur Erreichung des Emissionsmaximums der Elektronen unter dem Einflusse von ultraviolettem Lichte kein Hilfsfeld notwendig ist, und daß jedes noch so kleine hindernde Feld den photoelektrischen Strom verkleinern muß. Zur Bestätigung der Schlüsse von RICHARDSON und COMPTON wurde in einer photoelektrischen Kammer der Einfluß des Abschabens des belichteten Metalles im Vakuum auf den photoelektrischen Strom untersucht. Als zu belichtende Metalle wurden *Kupfer*, *Aluminium* u. *Zink* gewählt. Unmittelbar nach dem Abschaben zeigten diese Metalle eine erhebliche photoelektrische Müdigkeit. Die Empfangselektrode bestand abwechselnd aus Kupfer und aus Aluminium.

In Übereinstimmung mit den Ergebnissen von RICHARDSON und COMPTON wurde gefunden, daß der Sättigungspunkt der Kurven von der Wellenlänge des



Lichtes unabhängig ist. Wird ein ungeschabtes Metall belichtet, so ist der Sättigungsstrom erheblich geringer als bei Verwendung geschabter Metalle, und außerdem abhängig von der Natur des belichteten Metalles.

Durch den Ersatz der kupfernen Empfangselektrode durch eine solche aus Aluminium konnte dann gezeigt werden, daß die Kontaktpotentialdifferenz in gleicher Weise unschädlich gemacht wird, wenn das belichtete Metall im Vakuum oder in der Luft abgeschabt wird. Das Energiemaximum gehorcht der EINSTEINSCHE Gleichung  $L = h\nu - P$ , wo die PLANCKSCHE Strahlungskonstante  $h$  allerdings etwas kleiner als gewöhnlich angenommen werden muß,  $\nu$  die Frequenz des angewendeten Lichtes und  $P$  die Arbeit ist, die das Elektron beim Verlassen des Metalles leisten muß. Aus der Form der Sättigungskurve geht hervor, daß die störende Kontaktpotentialdifferenz nicht auf das Vorhandensein einer Doppelschicht auf der Oberfläche des Metalles zurückgeführt werden kann. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 36. 501—8. Nov. 1913. Physikal. SLOANE Lab. YALE Univ.) MEYER.

**E. Pohl und P. Pringsheim**, *Über die lichtelektrische Elektronenemission*. Die langwellige Grenze des n. Photoeffekts unterliegt in einzelnen Fällen noch unerklärten Schwankungen bis zu einer Oktave und mehr. Für das Resonanzmaximum des selektiven Photoeffekts sind zuweilen chemische Einwirkg. benachbarter Atome mitbestimmend. So verschiebt eine  $O_2$ -Atmosphäre das Maximum des K in reversibler Weise um etwa  $20 \mu\mu$ . (Physikal. Ztschr. 14. 1112—14. 15/11. [Sept.] 1913. Berlin, Wien. Naturforscherversammlung.) BYK.

**Max Bodenstein und Walter Dux**, *Photochemische Kinetik des Chlorknallgases*. Die schon von BUNSEN und ROSCOE studierte Einw. von Licht auf Chlorknallgas wurde mit einer neuen verbesserten Methodik reaktionskinetisch studiert. Unmittelbar nach der Belichtung wurde das Reaktionsgefäß durch fl. Luft gekühlt. Hierdurch wurde HCl u.  $Cl_2$  fest, und die eintretende Druckänderung wurde mit einem Quarzglasmanometer gemessen. Bei den Verss. wurde auf die Reinheit der verwendeten Gase sorgfältig geachtet, und es wurden die Konzentrationen aller an der Rk. teilnehmenden Stoffe weitgehend variiert. Die gesamte Versuchsanordnung muß im Original nachgelesen werden. Als Lichtquelle dienten Osramlampen.

Die durch zahlreiche Tabellen belegten Resultate lassen sich folgendermaßen zusammenfassen: Die Reaktionsgeschwindigkeiten folgt der Gleichung:

$$\frac{d[2HCl]}{dt} = R \cdot \frac{J \cdot [Cl_2]^2}{[O_2]} \quad (J = \text{Lichtintensität}).$$

$H_2$  und HCl sind also ohne Einfluß, ebenfalls Wasserdampf bei Drucken von 2,3—0,004 mm. Ob eine weitgehendere Trocknung die Rk. hemmt, muß dahingestellt bleiben. Dagegen hemmt  $O_2$  umgekehrt seiner Konzentration. (Ztschr. f. physik. Ch. 85. 297—328. 11/11. 1913; Ztschr. f. Elektrochem. 19. 836—47. 1/11. [5/8.\*] 1913. Votr. Hauptversamml. Deutsche Bunsengesellsch. Breslau-Hannover.)

SACKUR.

**Max Bodenstein**, *Eine Theorie der photochemischen Reaktionsgeschwindigkeit*. (Vgl. vorsteh. Ref.) Der für die Vereinigung von  $H_2$  und  $Cl_2$  im Licht gefundene Reaktionsmechanismus läßt sich durch keine der älteren Theorien erklären. Deshalb stellt der Vf. eine neue Theorie der Lichtreaktionen auf und teilt diese in „primäre“ und „sekundäre“ Rkk. Das Licht bewirkt immer eine Spaltung der lichtempfindlichen Molekel in einen positiven Rest und ein freies Elektron. Nimmt der positive Rest an der photochemischen Rk. teil, so liegt eine primäre Rk. vor,

führt dagegen das abgespaltene Elektron Rkk. herbei, so sind diese als sekundär zu bezeichnen.

Zunächst werden die primären Rkk. ausführlich behandelt. Bei ihnen ist die Reaktionsgeschwindigkeit nur bestimmt durch die in der Zeiteinheit absorbierte Lichtenergie, unbeeinflußt durch Konzentrationen, Aggregatzustand etc. Für sie gilt das EINSTEINSche Äquivalentgesetz, nach welchem für jede ungesetzte Molekel ein Energiequantum  $h\nu$  absorbiert wird. Zu dieser Klasse gehören z. B. die B. von Ozon, von Dianthracen, die Zers. von  $\text{NH}_3$  u. Wasserdampf. Bei den sekundären Rkk. liegen die Verhältnisse komplizierter, je nach dem Mechanismus, nach welchem das freie Elektron wieder verschwindet. Da ein Elektron viele fremde Molekeln aktivieren kann, so ist hier der Umsatz viel größer als nach dem EINSTEINSchen Gesetz zu erwarten ist. Zu dieser Klasse der sekundären Rkk. gehört die B. des Chlorwasserstoffs, die Zers. des  $\text{H}_2\text{O}_2$ , die Bromierung organischer Stoffe u. a. Für die Kinetik des Chlorknallgases wird folgendes Schema entwickelt: 1. das absorbierte Licht spaltet  $\text{Cl}_2 \rightarrow \text{Cl}_2^+ + \ominus$ , 2. die freien Elektronen werden von  $\text{O}_2$  addiert oder von  $\text{Cl}_2$ . Nur die negativen  $\text{Cl}_2$ -Molekeln sind das Material für die HCl-Bildung, und zwar verschwinden sie auf zwei Wegen: sie regenerieren durch Neutralisation neutrale Molekeln, oder sie vereinigen sich mit neutralen  $\text{H}_2$ -Molekeln unter Abgabe der negativen Ladungen, die wiederum zur Aktivierung verwendet werden können. Mit diesen Vorstellungen gelingt es, die empirisch gefundene Reaktionsgleichung abzuleiten. (Ztschr. f. physik. Ch. 85. 329—97. 11/11. 1913; Ztschr. f. Elektrochem. 19. 836—47. 1/11. [5/8.\*] 1913. Vortr. Hauptversamml. Deutsche Bunsengesellsch. Breslau-Hannover.) SACKUR.

**H. Dember**, *Über die Erzeugung weicher Röntgenstrahlen*. Dieselben werden durch lichtelektrisch von einer Kaliumkathode ausgelöste Elektronen erzeugt. Vf. berechnet aus der auf die lichtelektrischen Elektronen wirkenden Potentialdifferenz von 16,9 Volt, daß zur Erzeugung eines Röntgenimpulses mindestens  $26,9 \cdot 10^{-13}$  Erg notwendig sind. Die Quantentheorie führt dann zu einer Wellenlänge von  $74,5 \mu\mu$  für die Röntgenstrahlung; diese liegt im Gebiet der Eigenwellenlängen der Gase. (Physikal. Ztschr. 14. 1157—61. 15/11. [Sept.] 1913. Wien. Naturforscherversammlung.) BYK.

**L. Flamm**, *Die Messung radioaktiver Substanzen im Schutzringplattenkondensator*. (Vgl. Physikal. Ztschr. 14. 812; C. 1913. II. 1545.) Dieser Kondensator gibt für homogene Schichten  $\alpha$ -strahlender Substanz die gleiche Sättigungsstromdichte wie der ideale, unendlich ausgebreitete Parallelplattenkondensator, der für die theoretische Behandlung am geeignetsten ist. Vf. entwickelt die in Betracht kommenden Formeln und Rechentabellen. (Physikal. Ztschr. 14. 1122—25. 15/11. [Sept.] 1913. Wien. Naturforscherversammlung.) BYK.

**Maurice Prud'homme**, *Der Brechungsindex beim kritischen Punkte. Beziehung zwischen dem Molekulargewichte, dem kritischen Koeffizienten und der wirklichen kritischen Dichte*. (Vgl. Journ. de Chim. physique 11. 520; C. 1913. II. 841.) Nach der VAN DER WAALSschen Theorie nehmen die Moleküle aller Stoffe im kritischen Punkte denselben Bruchteil des kritischen Volumens ein,  $V = 3b$ . Andererseits stellt der Ausdruck  $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$  den Bruchteil des scheinbaren Volumens dar, der von

den Molekülen wirklich besetzt ist. Der Ausdruck  $\frac{n_c^2 - 1}{n_c^2 + 2}$  muß daher im kritischen Punkte für alle Stoffe denselben Wert haben, d. h. im kritischen Punkte ist der Brechungsindex für alle Stoffe gleich. Für Benzol ist  $n = 1,265$ , für

Fluorbenzol 1,1278, für Chlorbenzol 1,1274, für Brombenzol 1,1282 und für Jodbenzol gleich 1,1274. Der von den Molekülen wirklich eingenommene Raum ist demnach  $\frac{n_c^2 - 1}{n_c^3 + 2} = 0,0828$ .

Nach den Darlegungen von PH. A. GUYE ist das Molekulargewicht eines Stoffes beim kritischen Punkte  $M = 1,8 K_c \frac{n_c^2 + 2}{n_c^3 - 1} d$ , so daß sich in Verbindung mit dem Vorhergehenden ergibt:  $M = A \cdot K_c \cdot d_c$ , wo  $A$  eine Konstante und  $K_c$  der kritische Koeffizient ist, d. h. das Verhältnis der absoluten kritischen Temp. zum kritischen Drucke. Bei den oben erwähnten Stoffen liegt  $A$  zwischen 21,55 und 21,86. Das Molekulargewicht ist demnach dem Produkte aus dem kritischen Koeffizienten und der wirklichen kritischen Dichte proportional. Eine Prüfung dieses Satzes an einer größeren Zahl aliphatischer und aromatischer Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Äther, Ester, gechlorter und geschwefelter organischer Stoffe und an einfachen und zusammengesetzten Gasen lieferte für diese Konstante in guter Übereinstimmung den Mittelwert 22,02, der dem Werte für das Molekularvolumen eines Gases 22,41 bemerkenswert nahe liegt. Demnach ist das Produkt  $K_c \cdot d_c$  sehr angenähert gleich dem Gewichte eines Liters des betrachteten Gases in g bei 0 und 760 mm. Mit Hilfe dieser Werte für  $A$  und  $K_c \cdot d_c$  kann man die experimentellen kritischen Daten kontrollieren und vorausberechnen.

Anomale Werte von  $A$ , wie z. B. Methylalkohol und besonders Essigsäure mit  $A = 16,4$ , geben einen Hinweis auf die Assoziation oder Polymerisation dieser Stoffe. Auf Grund einer Überlegung PH. A. GUYES läßt sich die Beziehung  $M = A \cdot K_c \cdot d_c$  mit  $A = 21,4$  auch theoretisch ableiten.

Für das kritische Volumen wird dann noch die Gleichung  $V_c = \frac{K_c \cdot 22,41}{M}$  abgeleitet und am Benzol und seinen Halogenderivaten mit befriedigendem Erfolge geprüft. (Journ. de Chim. physique 11. 589—96. 1/11. [17/5.] 1913.) MEYER.

B. N. Menshutkin, *Zweite Zusammenstellung der binären Systeme, die nach der thermischen Analysenmethode untersucht worden sind, und bei denen wenigstens ein Bestandteil ein organischer Stoff ist.* Fortsetzung der früher (Journ. de Chim. physique 9. 641—52; C. 1911. II. 1903) begonnenen Zusammenstellung und Bibliographie der betreffenden Systeme aus den Jahren 1911 u. 1912. (Journ. de Chim. physique 11. 674—702. 1/11. [1/3.] 1913. St. Petersburg. SOSNOWSKA Polytechnikum Peter der Große. Lab. f. organ. Chem.) MEYER.

Thadée Peczalski, *Kompressibilität und Unterschiede der spezifischen Wärmen von Flüssigkeiten.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 584—86; C. 1913. II. 1948.) Um eine Formel für die isotherme Kompressibilität der Flüssigkeiten zu erhalten, kann man in derselben Weise wie früher bei den Gasen vorgehen. Man erhält aus der Differentialgleichung für die Änderungen einer Fl. bei konstanter Temp.:

$$\frac{dv}{v} = -\frac{\alpha}{\beta} \frac{dp}{p}$$

und aus der Beziehung  $\frac{\alpha}{\beta} = a - bp - cp^2 - \dots$  die Gleichung:

$$v = A p^{-a} e^{bp + \frac{c}{2} p^2 + \dots},$$

wo  $A$ ,  $a$ ,  $b$ ,  $c \dots$  Funktionen allein der Temp. sind. Beim Drucke 0 ist  $v$  eine bestimmte, von 0 verschiedene Größe. Daher ist  $a$  für Fl. und für feste Stoffe

gleich 0, und es wird  $v = A e^{bp} + \frac{c}{2} p^2 + \dots$  und  $\frac{\alpha}{\beta} = -bp - cp^2 - \dots$

Für den Kompressibilitätskoeffizienten  $\mu = -\frac{1}{v} \frac{dv}{dp}$  erhält man dann die Beziehung  $\mu = +\frac{\alpha}{\beta} \frac{1}{p}$ .

Die Übereinstimmung dieser Formeln mit Verss. von AMAGAT an W. von 0° und an A. ist befriedigend. Für W. von 0° ist  $b = -0,000\,051\,59$  und  $c = +0,000\,000\,013\,03$ ; für A. von 0° ist  $b = -0,000\,093\,27$  u.  $c = +0,000\,000\,053\,4$ ; für A. von 40° ist  $b = -0,000\,121\,6$  und  $c = +0,000\,000\,083$ .

Mittels  $\alpha$  u.  $\beta$  kann man auch den Unterschied der spezifischen Wärmen bei konstantem Druck und Volumen ausdrücken und erhält dann die Beziehung:

$$C - c = \frac{T}{J} v p \alpha \beta = \frac{T v p \alpha^2}{J \frac{\alpha}{\beta}}$$

In dieser Gleichung sind  $T$ ,  $v$ ,  $p$  und  $J$  aus Versuchsdaten bekannt, während sich  $\frac{\alpha}{\beta}$  aus den Kompressibilitätsdaten berechnen läßt.  $\alpha$  kann mit genügender

Annäherung nach der Gleichung  $v = v_0 e^{\alpha(t-t_0)}$  berechnet werden. Eine Berechnung von  $C - c$  für W. zwischen 1 u. 900 Atm. Druck ergab, daß das Verhältnis der beiden spezifischen Wärmen sehr nahe gleich 1 ist, im Gegensatz zu den Berechnungen aus der Schallgeschwindigkeit. Dieser Unterschied ist auf die Inkonstanz von  $\frac{\alpha}{\beta}$  mit dem Druck zurückzuführen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 770—73. [3/11. 1913].)

MEYER.

**Georges Baume**, *Über einige physikalisch-chemische Anwendungen des Verteilungssatzes von Maxwell-Berthoud*. Die Gleichung der Verteilung der molekularen Geschwindigkeiten von MAXWELL:

$$dN = KN e^{-\frac{1}{2} \frac{V^2}{V_0^2}} \left( \frac{V^2}{V_0^2} \right)^{3/2} \frac{dV}{V},$$

wo  $N$  die Gesamtanzahl der in der untersuchten Gasmasse vorhandenen Moleküle,  $dN$  die Anzahl der Moleküle, deren Geschwindigkeit zwischen  $V$  u.  $dV$  liegt, u.  $V_0$  das quadratische Mittel der Geschwindigkeiten bedeutet, läßt sich in dieser Form nur auf monoatomare Moleküle anwenden. BERTHOUD hat nun bei seinen Unterss. über die *thermischen Isomeren* gezeigt, daß man die Zahl 3 durch die molekulare Wärme bei konstantem Volumen  $C_v$  ersetzen muß und dann zu einer thermodynamischen Gleichung für die Abhängigkeit der Konzentration dieser Isomeren von der Temp. kommt. Eine Unters. dieser Gleichung ergibt, daß die Kurve, welche die Verteilung der Geschwindigkeiten angibt, von  $C_v$  abhängt. Die Zahl der Moleküle, deren Geschwindigkeit sehr weit von der mittleren Geschwindigkeit entfernt ist, vermindert sich, wenn die Wärmekapazität wächst. Demnach werden sich die Werte für die wahrscheinlichste Geschwindigkeit der Moleküle u. für ihr quadratisches Mittel mit steigendem  $C_v$  einander nähern.

Dieser Ausgleich der molekularen Temp. mit wachsendem  $C_v$  erlaubt, einen Teil unserer Kenntnisse aus der Stöchiometrie der Fl. und aus der Strahlung genauer zu präzisieren. Auch auf die chemische Kinetik und den Mechanismus der Rkk. läßt sich dies Ergebnis ausdehnen.

So erlaubt die MAXWELL-BERTHOUDSche Gleichung eine einfache Erklärung

der *Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit irreversibler Vorgänge von der Temp.* Bei meßbaren Geschwindigkeiten ist die Konzentration der aktiven Moleküle nur gering. Die mittlere Temp. des Systems ist also wesentlich verschieden von derjenigen dieser Moleküle. Es läßt sich nun leicht zeigen, daß die Vermehrung der aktiven Moleküle, die durch eine Erhöhung der Temp. hervorgerufen wird, mit  $C_v$  wächst. Die Geschwindigkeit einer Rk. wird durch eine Temperaturerhöhung von  $10^\circ$  verdoppelt bis verdreifacht. Diese Zunahme ist um so größer, je größer  $C$  ist, und je komplexer daher im allgemeinen die Moleküle sind. Die aktiven Moleküle haben eine Geschwindigkeit, die der mittleren quadratischen Geschwindigkeit um so näher liegt, je größer  $C_v$  ist.

Die chemischen Vorgänge, welche hauptsächlich atomare Rkk. und solche umfassen, die unter B. von intermediären Zwischenprodd. verlaufen, lassen sich folgendermaßen präzisieren: Die Stoffe mit kleinem  $C_v$  reagieren hauptsächlich atomar, besonders in den Systemen mit hoher Temp. und in solchen, die diesen ähnlich sind (nascierender Zustand); die Vorgänge mit intermediärer B. von Zwischenprodd. finden im Gegensatz dazu bei Stoffen mit hohem  $C_v$  statt. Hier ist daher die B. einer größeren Anzahl von Molekülen ausgeschlossen, deren Temp. von der mittleren Temp. erheblich abweicht. Die Additions-moleküle können wegen ihrer Unbeständigkeit nur von Molekülen geringerer Beständigkeit gebildet werden; man kann sie daher auch nur bei tiefen Temp. darstellen.

Stellt man  $C_v$  als Funktion der Temp. dar, so kann man die oben abgeleiteten Folgerungen noch allgemeiner in Übereinstimmung mit der Quantentheorie gewinnen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 774—76. [3/11.\* 1913].) MEYER.

Emile Baud, *Beziehung zwischen der Bildungswärme der binären flüssigen Gemische und ihrer Zusammensetzung.* Es wird eine Beziehung zwischen der Wärmeentwicklung beim Mischen von Fl., die ohne chemische Wrkg. aufeinander sind, u. ihren Konzentrationen gesucht, die der Vf. in der Gleichung  $q = kx(1-x)$  gefunden zu haben glaubt. Hier ist  $q$  die Wärmemenge, welche beim Mischen von  $x$  Teilen des einen Bestandteils und  $1-x$  Teilen des anderen Bestandteils auftritt.  $k$  ist eine Konstante. Für Mischungen von *Cyclohexan* und *symm. Dibromäthan* wurden folgende Werte gefunden:

$x\text{C}_6\text{H}_{12}$	$1-x\text{C}_6\text{H}_{12}$	$q$	$k$	$x\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$	$1-x\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$	$q$	$k$
0,098	0,902	0,117	1,32	0,585	0,415	0,325	1,33
0,320	0,680	0,201	1,35	0,687	0,313	0,279	1,30
0,308	0,692	0,283	1,33	0,690	0,310	0,279	1,30
0,375	0,625	0,310	1,32	0,765	0,235	0,237	1,32
0,495	0,505	0,330	1,32	0,842	0,158	0,177	1,33
0,529	0,471	0,326	1,31	0,949	0,051	0,656	1,35
0,555	0,445	0,325	1,31				

Auch an den Mischungen von *Benzol* und *Tetrachlorkohlenstoff* und von *Toluol* und *Cyclohexan* konnte diese Gleichung bestätigt werden.

Der thermische Effekt beim Mischen zweier Fl. läßt sich zerlegen in die Arbeit, die beim Trennen der Moleküle der beiden Komponenten aufzuwenden ist, und in die Arbeit, die von den Attraktionskräften der beiden Komponenten bei der Mischung geleistet wird. Da die Wrkkg. zwischen den Molekülen nur bei ihrer Berührung auftreten können, so muß der thermische Effekt dem Prod. ihrer Konzentrationen proportional sein, während das Volumen der Mischung ohne Bedeutung ist. Die oben gegebene Formel hat Ähnlichkeit mit der Gleichung der bimolekularen Reaktionsgeschwindigkeit. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 849 bis 850. [10/11.\* 1913].) MEYER.

H. Geiger, *Demonstration einer einfachen Methode zur Zählung von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Strahlen*. Die Methode beruht darauf, daß die Strahlen eine kurzdauernde Entladung auszulösen vermögen, wenn sie in der Nähe einer negativ geladenen Spitze vorbeipassieren. (Physikal. Ztschr. 14. 1129. 15/11. [Sept.]; Le Radium 10. 316 bis 318. Oktober. [15/10.] 1913. Wien. Naturforscherversammlung.) BYK.

## Anorganische Chemie.

E. Marchand, *Oberflächenspannung und molekulare Komplexität des Chlors*. Die Oberflächenspannung des fl. Chlors wurde durch Messung der capillaren Aufstiegshöhe bei verschiedenen Tempp. gemessen. In folgender Tabelle bedeutet  $d$  die spezifische Masse der Fl.,  $h$  die capillare Steighöhe in einem Rohr vom Radius  $r$  und  $a$  die Oberflächenspannung in Dynen pro cm:

$t^{\circ}$	$d$	$h$	$a$	$t^{\circ}$	$d$	$d$	$a$
0,0	1,468	0,881	21,90	17,3	1,419	0,771	18,56
0,7	1,466	0,870	21,60	19,1	1,414	0,767	18,40
11,0	1,437	0,815	19,85	19,4	1,413	0,762	18,27
12,0	1,434	0,810	19,69	28,0	1,386	0,722	16,99
12,7	1,432	0,802	19,47	50,0	1,310	0,600	13,39

Die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung läßt sich durch die Gleichung  $a = 21,70 [1 - 0,007742 t]$  Dyn/cm wiedergeben. Nach dieser Formel wird die Oberflächenspannung bei  $129,2^{\circ}$  gleich 0, während die kritische Temp.  $143,9^{\circ}$  beträgt. Die für die molekulare Assoziation charakteristische Konstante  $K$  der EÖTVÖS-RAMSAY-SHIELDS'schen Gleichung:  $\alpha \left(\frac{M}{d}\right)^{2/3} = K(t-d)$  ergibt sich aus den gemessenen Werten wie folgt:

$t^{\circ}$	$K$	$t^{\circ}$	$K$
0,0	2,07	28,0	2,11
11,0	2,09	50,0	2,14
19,1	2,10		

Demnach ist Chlor eine normale Fl., die zwischen  $0^{\circ}$  und  $50^{\circ}$  nicht assoziiert ist. (Journ. de Chim. physique 11. 573—76. 1/11. [12/5.] 1913. Lab. für Physik an der Univ. Neuchatel.) MEYER.

E. Cardoso und A. F. O. Germann, *Dampfdrucke des Chlorwasserstoffs* (vgl. Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 36. 97; C. 1913. II. 1127). Es wurden die

$t^{\circ}$	$p$	$t^{\circ}$	$p$	$t^{\circ}$	$p$
-24,40	12,62	19,70	41,40	47,05	74,82
-21,80	13,61	25,20	47,14	48,10	76,20
-21,00	14,09	30,20	52,55	48,20	76,22
-14,80	17,03	33,00	55,73	48,40	76,70
-9,80	19,36	34,30	57,19	49,40	78,08
10,20	25,68	34,60	57,51	49,45	78,38
10,20	33,27	38,10	61,83	49,87	79,36
11,20	34,01	40,00	64,37	50,40	79,86
14,20	36,30	44,30	70,79	50,80	80,89
15,20	37,10	45,40	72,10	51,40	81,55
19,20	40,76	45,55	72,47		

Dampfdrucke von mehreren sehr sorgfältig gereinigten Chlorwasserstoffproben gemessen. Der Druck  $p$  in der Tabelle auf S. 14 ist in Atmosphären angegeben.

Zwischen  $+10^\circ$  u.  $+51,4^\circ$  lassen sich diese Dampfdruckwerte durch die Formel:

$$\lg p = 1,152048 + 0,010312 (t - 10,2) - 0,000019989(t - 10,2)^2$$

wiedergeben, während zwischen  $-24,4^\circ$  und  $+10^\circ$  die Gleichung:

$$\lg p = 1,10106 + 0,013277 (t + 24,4) - 0,000039978(t + 24,4)^2$$

gilt. Die Abweichungen der nach diesen Formeln berechneten Werte von den experimentell gefundenen liegen innerhalb der Versuchsfehler. (Journ. de Chim. physique 11. 632—36. 1/11. [24/5.] 1913. Lab. für theoretische Chemie an der Univ. Genf.)

MEYER.

E. Briner und N. Bubnow, *Chemische Reaktionen in stark komprimierten gasförmigen Systemen; Spezialuntersuchung der Zersetzung des Stickoxyds. Die Vorgänge in einem homogenen, gasförmigen System und die „falschen Gleichgewichte“*. Der Inhalt des ersten Teiles dieser Abhandlung ist schon früher (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 228; C. 1913. I. 882) referiert worden. Die Vff. folgern aus ihren Verss., daß man die Annahme der Existenz eines polymeren Stickoxyds ( $\text{NO}_2$ ), auf das OLZEWSKI und ADWENTOWSKI hingewiesen hatten, fallen lassen muß. Irgend welche Additionsverbb., außer  $\text{N}_2\text{O}_3$ , wurden nicht beobachtet. (Journ. de Chim. physique 11. 597—631. 1/11. [22/3.] 1913. Lab. für technische und theoretische Chemie an der Univ. Genf.)

MEYER.

Clive Cuthbertson und Maude Cuthbertson, *Über die Refraktion und Dispersion des gasförmigen Stickstoffperoxyds* (vgl. Philos. Magazine [6] 25. 592; C. 1913. II. 12). Die Bestat. wurden in einem JAMINSchen Refraktometer mit rotem Licht von  $\lambda = 6438$  gemacht. Nach der Reduktion mittels der Formel:

$$(\mu - 1)_{0,76} = \frac{N\lambda}{L} \cdot \frac{t}{273} \cdot \frac{76}{p}$$

ergibt sich die Brechbarkeit des reinen  $\text{NO}_2$  für  $\lambda = 6438$  zu 0,000509. Die Brechbarkeit des reinen  $\text{N}_2\text{O}_4$  ist 0,001123, so daß die Wrkg. der Polymerisation in einer Erhöhung der Brechbarkeit um  $10\frac{1}{2}\%$  besteht. Das Brechungsvermögen des  $\text{NO}_2$  ist um  $21\%$  größer, als das der Elemente, aus denen es aufgebaut ist. Die Dispersionskraft  $e$  eines Moleküls  $\text{NO}_2$  im Rot und Grün ist erheblich größer, als die eines Moleküls  $\text{N}_2\text{O}_4$ . (Proc. Royal Soc. London 89. Serie A. 361—69. 1/11. [29/7.] 1913.)

MEYER.

Eugène L. Dupuy und A. Portevin, *Einfluß verschiedener Metalle auf die thermoelektrischen Eigenschaften der Eisen-Kohlenstoff-Legierungen*. In derselben Weise, in der früher (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 1082; C. 1913. I. 229) der Einfluß des Ni auf die thermochemischen Eigenschaften des Stahls untersucht worden war, wird jetzt die Wirkung des Mangans, Siliciums, Aluminiums, Chroms, Wolframs und Molybdäns auf die thermoelektrischen Eigenschaften der Kohlenstoff-Eisen-Legierungen festgestellt. Die verschiedenen Legierungen wurden untersucht, nachdem sie einmal 3 Stdn. lang auf  $900-1000^\circ$  erhitzt u. dann während 8 Stdn. allmählich abgekühlt worden waren, und ein zweites Mal, nachdem sie von  $1000^\circ$  durch Eintauchen in Wasser von  $14^\circ$  rasch abgekühlt worden waren. Die thermoelektrische Kraft der Legierungen wurde wiederum gegen Blei gemessen, u. zwar bei  $-78^\circ$  und  $+100^\circ$  gegen  $0^\circ$ . Die Ergebnisse werden in Kurvenform wiedergegeben und stellen die Abhängigkeit der thermoelektrischen Kraft von der Kon-

zentration des hinzugefügten Metalls dar. Nach der Form der Kurven lassen sich die Metalle in zwei Gruppen teilen: 1. Metalle, wie Cr, Si, Al, die eine kontinuierliche Kurve von U-Form geben, von der häufig nur der erste Teil erhalten werden kann, der immer sehr steil herabfällt. Diese Form wurde schon bei den irreversiblen Nickelstählen beobachtet. Aus der Form dieser Kurven geht hervor, daß das hinzugefügte Metall mit den beiden anderen Stoffen eine feste Lsg. bildet. 2. Metalle, wie Cr, W und Mo, bei denen die Konzentrationskurve der thermoelektrischen Kraft zuerst ebenfalls steil herabfällt, sich aber dann gleich wieder nach oben umbiegt und eine S-ähnliche Form annimmt. Es bildet sich demnach also zuerst auch eine feste Lsg., die aber bald gesättigt ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 776—79. [3/11.\* 1913.]) MEYER.

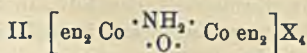
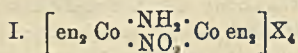
A. Werner, *Zur Kenntnis des asymmetrischen Kobaltatoms. IX.* (VIII. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3294; C. 1913. I. 145.) Vf. beschreibt eine Verbindungsreihe, die zwei strukturell gleich gebaute asymm. Kobaltatome enthält und deshalb ähnliche Isomerieverhältnisse aufweist wie organische Verb. mit zwei gleichen asymm. C-Atomen (Weinsäure). Die Salze dieser *Tetraäthylendiamin- $\mu$ -aminonitrodikobaltreihe* (I.) entstehen durch Einw. von  $\text{HNO}_3$  auf die *Tetraäthylendiamin- $\mu$ -aminoperoxokobaltikobaltosalze* (II.). Bei den Spaltungsvers. wurde das Bromid der I-Reihe mit d-bromcamphersulfosaurem Ag umgesetzt und das Rk.-Prod. der fraktionierten Krystallisation unterworfen. Hierbei erhielt man drei verschiedene d-Bromcamphersulfonate, die auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit in W. voneinander getrennt werden konnten. Das leichtest l. d-Bromcamphersulfonat krystallisiert mit 8 Mol. W. und zeigt in  $\frac{1}{4}\%$ ig. Lsg.  $[\alpha] = 0$ ; das in bezug auf Löslichkeit in der Mitte stehende krystallisiert mit 7 Mol. W. und zeigt in  $\frac{1}{4}\%$ ig. Lsg.  $[\alpha] = +72^\circ$ ; das schwerst l. d-Bromcamphersulfonat schließlich krystallisiert mit 6 Mol. W. und zeigt in  $\frac{1}{4}\%$ ig. Lsg.  $[\alpha] = +160^\circ$ .

Aus den Bromcamphersulfonaten erhielt man die Bromide aus deren konz. Lsg. in HBr durch A. Dabei ergab das erstgenannte Bromcamphersulfonat ein linksdrehendes, das zweite ein inaktives und das dritte ein rechtsdrehendes Bromid. Das erste u. dritte Salz besitzen gleich großes, aber entgegengesetztes Drehungsvermögen, welches für weißes Licht  $[\alpha] = \pm 164^\circ$  beträgt. Die aktiven Bromide krystallisieren mit 5, die Rhodanate mit 3 Mol. W., die Jodide sind wasserfrei. Das inaktive Bromid enthält 6, das Rhodanat 1, das Jodid 1 Mol. W. — Es gelang nicht, das Bromcamphersulfonat der inaktiven Reihe in aktive Komponenten zu zerlegen. — Durch Vermischen der Salze der d- u. l-Reihe lassen sich racemische Salze gewinnen, die wie die aktiven Salze zusammengesetzt sind; die Racemate sind in W. leichter l. als die Salze der nicht spaltbaren Reihe. Mit Hilfe der Bromcamphersulfonate läßt sich die racem. Reihe wieder in die aktiven Salze zerlegen. — Bei den Spaltungsvers. wurde stets zu wenig d-Bromcamphersulfonat der d-Reihe erhalten. Dies ist durch die Tatsache zu erklären, daß sich die aktiven Salze bei längerem Kochen ihrer wss. Lsgg. in die intramolekular inaktiven Salze umwandeln. Das am schwersten l. d-Bromcamphersulfonat der d-Reihe ist am längsten der Erziehung ausgesetzt.

Theoretisch lassen sich diese Befunde nur erklären, wenn die beiden asymm. Kobaltatome in den  $\mu$ -Aminonitroverb. strukturell gleich sind. Die nicht spaltbare Reihe entspricht somit dem intramolekular inaktiven Typus, der bei C-Verb. auftritt, wenn das Molekül zwei gleiche asymm. C-Atome enthält. Sie ist deshalb auch als *meso-* oder *anti-*Form zu bezeichnen. — Aus Formel III. ersieht man, daß die beiden Co-Atome vom rein valenzchemischen Standpunkte aus nicht vollständig gleich gekettet sind. Bei Annahme eines Unterschiedes zwischen Haupt- u. Nebenvalenzbindungen sind die beiden Co-Atome nicht als strukturidentisch zu bezeichnen.

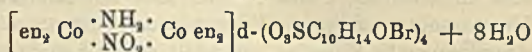
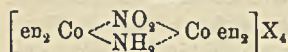


Da aber wegen des optischen Verhaltens an der Strukturidentität der beiden Molekülhälften nicht zu zweifeln ist, so kann ein Unterschied zwischen Haupt- und Nebenvalenzen nicht bestehen. — Beim Übergang der  $\mu$ -Aminoperoxreihe in die  $\mu$ -Aminonitroreihe erfolgt ein Wechsel in der Drehrichtung.



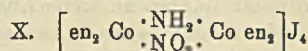
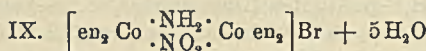
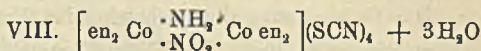
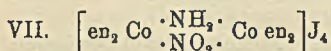
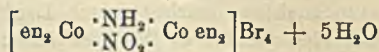
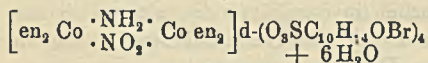
III.

IV.



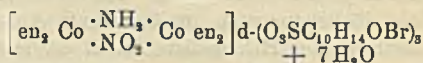
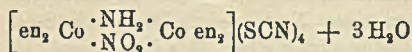
V.

VI.



XI.

XII.



*Tetraäthylendiamin- $\mu$ -aminonitrodikobaltisalze* (I.), man löst Tetraäthylendiamin- $\mu$ -aminoperoxokobaltkobaltenitrat in W., filtriert, versetzt mit  $\text{NaNO}_2$ -Lsg. u. gibt konz.  $\text{HNO}_3$  hinzu; das so entstehende Nitrat bildet aus W. braunrote Nadeln. — Bromid, aus dem Nitrat in wenig w. W. durch  $\text{NH}_4\text{Br}$ , krystallinischer, braunroter Nd.; würfliche Krystalle. Die Spaltung mit d-bromcamphersulfosaurem Ag u. die Trennung der einzelnen Salze sind im Original eingehend beschrieben. — *d-Bromcampfersulfonat der l-Reihe* (IV.), glänzende, orangerote Nadeln; zeigt kein Drehungsvermögen, weil sich die Wrkg. des aktiven komplexen Radikals u. diejenige des Bromcampfersulfonats kompensieren. Die aus ihm gewonnenen Salze sind stark linksdrehend. — *d-Bromcampfersulfonat der d-Reihe* (V.) schimmernde, rechteckige Blättchen aus h. W.;  $[\alpha]^{17} = +160^\circ$  ( $1/4^\circ/\text{ig}$ . Lsg.) — Aktive Salze. *Bromide* (VI.), rotorange, lanzettförmige Krystalle aus h. W.; verwittert an der Luft; d-Salz,  $[\alpha]^{16} = +164^\circ$ ; l-Salz,  $[\alpha]^{17} = -162^\circ$  ( $1/3^\circ/\text{ig}$ e. Lsgg.) — *Jodide* (VII.), aus den Bromiden in wenig W. durch  $\text{NaJ}$ ; dunkelrote Oktaeder aus W.; d-Salz,  $[\alpha]^{17} = +138^\circ$ ; l-Salz,  $[\alpha]^{17} = -136^\circ$  ( $1/3^\circ/\text{ig}$ . Lsgg.) — *Rhodanate* (VIII.), aus konz. Lsgg. der Bromide durch Rhodankalium; orange, monokline Säulen aus W.; d-Salz,  $[\alpha]^{18} = +182^\circ$ ; l-Salz  $[\alpha]^{17} = -184^\circ$  ( $1/3^\circ/\text{ig}$ . Lsgg.) — Salze der racemischen Reihe. *Bromid* (IX.), aus gleichen Mengen d- und l-Bromid in wenig w. W., dunkelrote, würfelförmige Krystalle. — *Jodid* (X). Prismen aus ziemlich verd. Lsg. — *Rhodanat* (XI.), dunkelrote, prismatische Krystalle; leichter l. in W. als das Jodid. — Salze der *meso*-Reihe. *d-Bromcampfersulfonat* (XII.), hellorange, verzifzte Nadelchen aus h. W.;  $[\alpha]^{17} = +72^\circ$  ( $1/4^\circ/\text{ig}$ . Lsg.) — *Bromid* [ ]  $\text{Br}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ , gelbrote, dicke, prismatische, vielfach verwachsene Krystalle aus W. — *Jodid*, [ ]  $\text{J}_4 + 1\text{H}_2\text{O}$ , orangefarbiger, dichter, kleinkrystallinischer Nd.; zwl. in W. — *Rhodanat*, [ ]  $(\text{SCN})_4 + 1\text{H}_2\text{O}$ , orangefarbiges, kleinkrystallinisches Pulver. In 100 ccm W. lösen sich g Substanz: *meso*-Bromid 1,95 (18°), *rac.*-Bromid 2,31 (20°), *meso*-Jodid 2,44 (19°), *rac.*-Jodid 3,75 (19°). — Durch  $1/2$ -stdg. Kochen in W. werden die aktiven Reihen in die *meso*-Reihe übergeführt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3674—83. 22/11. [3/11.] 1913. Zürich. Univ.-Lab.)

JOST.

A. Thiel, *Über die Löslichkeitsverhältnisse des Nickelsulfids*. (Vgl. THIEL, OHL, Ztschr. f. anorg. Ch. 61. 396; C. 1909. I. 1196.) Das verschiedene Verhalten von Nickel- und Kobaltsulfid bei der Fällung und Auflösung hat bisher zu zwei Erklärungsmöglichkeiten Anlaß gegeben. I. Die Sulfide sind an sich wl.; dann ist die Schwerlöslichkeit der Ndd. in SS. selbstverständlich; die Nichtfällbarkeit aus stärker sauren Lsgg. beruht auf einer sehr hartnäckigen Übersättigung; II. die beiden Sulfide fallen primär in einer ll. Form aus und wandeln sich nachträglich erst in eine wl. Form um. — Die mit H. Geßner am *Nickelsulfid* angestellten Verss. sollten folgende Fragen beantworten: a) Existiert wirklich eine ll. Form desselben? b) Wenn ja, wandelt diese sich freiwillig in wl. Sulfid um und unter welchen Bedingungen? c) Entsteht bei dieser Umwandlung dasselbe Prod., welches man auch aus stärker sauren Lsgg., namentlich in der Hitze sich allmählich ausscheiden sieht? d) Welches ist der Mechanismus der Umwandlungsrk., und in welchem Verhältnis stehen die verschiedenen Formen zueinander?

Die Verss. hatten die nachstehenden Ergebnisse:

1. Behandelt man frischgefälltes Nickelsulfid (aus Nickelsalz und primärem  $\text{Na}_2\text{S}$ ) unter Rühren an freier Luft mit  $\text{H}_2\text{S}$ -gesättigten Lsgg. starker SS. (Schwefelsäure oder Salzsäure) in verschiedener Konz., so löst sich ein Teil des Nd. auf, u. zwar ist der während 5 Min. gelöste Anteil bei mäßigen Säurekonz. oberhalb etwa 0,7-n. praktisch konstant. SS. dieser Konz. scheinen also geeignet zur Trennung des löslichen vom „unlöslichen“ Anteile derartiger Ndd. — 2. Der in  $\text{H}_2\text{S}$ -gesättigter 2-n. HCl gelöste Anteil erreicht bei fortgesetzter Einw. des Lösungsmittels seinen oberen Grenzwert. Dieser liegt um so höher, je kürzere Zeit das Sulfid nach der Fällung mit der Mutterlauge zusammen der Luft ausgesetzt worden war. Luftzutritt begünstigt also offenbar die Abnahme des Gehalts an l. Sulfid, u. zwar ist diese Abnahme bedeutender, wenn die Mutterlauge Nickelsalz im Überschuß enthielt, als wenn Sulfidüberschuß vorhanden war. Die Temp. war zwischen 0 und 25° keinen erkennbaren Einfluß.

3. Bei in N-Atmosphäre hergestellten Sulfiden enthält der l. Anteil Nickel u. Sulfidschwefel in Atomverhältnis 1:1, ist also tatsächlich reines Sulfid. — 4. Der schwerer l. Rückstand ist noch nicht einheitlich, sondern enthält einen in sd. 2-n. HCl allmählich l. und einen darin praktisch unl. Anteil. Bezeichnet man die Bestandteile der Nickelsulfidndd. der Reihe nach (mit fallender Löslichkeit) als  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -NiS, so ergibt sich für ihr Verhalten gegenüber 2-n. HCl folgendes Bild:  $\alpha$ -NiS: rasch l. in k.,  $\text{H}_2\text{S}$ -gesättigter 2-n. HCl ohne erkennbare Löslichkeitsgrenze;  $\beta$ -NiS: in k.,  $\text{H}_2\text{S}$ -gesättigter HCl beschränkt l., nämlich im Mittel zu 0,0033 g auf je 100 ccm Lösungsmittel; löst sich langsam in sd. 2-n. HCl ohne erkennbare Löslichkeitsgrenze;  $\gamma$ -NiS: in k.,  $\text{H}_2\text{S}$ -gesättigter, 2-n. HCl nicht nachweisbar l.; löst sich in sd. 2-n. HCl beschränkt, und zwar im Mittel zu 0,0013 g auf je 100 ccm. — 5. Auch  $\beta$ - +  $\gamma$ -NiS und reines  $\gamma$ -NiS zeigen, ebenso wie  $\alpha$ -NiS und Gemische aus allen drei Formen, die Zus. (Atome) Ni : S = 1 : 1.

6. Umwandlungsercheinungen. a) Präparate mit viel  $\alpha$ -NiS lassen sich bei Luftabschluß unter reinem W. lange Zeit ohne merkbare Abnahme des  $\alpha$ -NiS-Gehalts aufbewahren. Dagegen erfolgt eine Umwandlung von  $\alpha$ -NiS in  $\beta$ - +  $\gamma$ -NiS auch unter Luftabschluß durch gewisse schwach lösend wirkende Agenzien, wie k., verd. Essigsäure (0,2-n. wandelt in 7 Stdn. vollständig um) und k., wss. Ammoniak. Es handelt sich dabei aber nicht etwa um eine relative Anreicherung der schwerer l. Anteile infolge einer Entfernung des leichter l.; vielmehr nimmt die Gesamtmenge des Schwerlöslichen absolut zu. Auch nimmt das Lösungsmittel (außer beim Ammoniak) keine nennenswerten Mengen gelösten Nickelsalzes auf. — b)  $\beta$ -NiS wird in  $\gamma$ -NiS verwandelt durch mehrstündiges Kochen mit 2-n. Essigsäure. Zusatz von Natriumacetat verzögert die Umwandlung etwas. — c) Bei

Luftzutritt wandelt sich  $\alpha$ -NiS in Ggw. von  $H_2S$  nachweislich in  $\beta$ - +  $\gamma$ -NiS um. Ein Präparat mit einem anfänglichen Gehalt an  $\alpha$ -NiS von 79% zeigte nach  $\frac{3}{4}$ -stdg. Rühren an der Luft unter gleichzeitiger Sättigung mit  $H_2S$  nur noch 31%  $\alpha$ -NiS.

7. Darst. der verschiedenen NiS-Formen. Ganz allgemein gilt, daß sich die löslicheren Formen niemals ganz frei von den schwerer löslichen herstellen lassen. Die einzige Form, die ganz rein erhältlich ist, ist  $\gamma$ -NiS. —  $\alpha$ -NiS wird vorwiegend erhalten, wenn verd. Lsgg. von Alkalisulfid in der Kälte und bei Luftabschluß langsam mit verd. Nickelsalzlsgg. vermischt werden. Unter diesen Umständen wurden  $\alpha$ -NiS-Gehalte bis zu 85% beobachtet. Die Präparate lassen sich durch Waschen reinigen, auch mit Alkohol usw. von W. befreien, auch durch Erhitzen, selbst Glühen, trocknen, ohne ihren Gehalt an  $\alpha$ -NiS völlig einzubüßen. —  $\beta$ -NiS entsteht vorwiegend, neben wenig  $\gamma$ -NiS, aber  $\alpha$ -NiS-frei, wenn h., mit Essigsäure versetzte Nickelacetatlsgg. durch  $H_2S$  gefällt werden, ferner durch Fällung essigsaurer, viel Alkalitartrat enthaltender Nickelsalzlsgg. mit  $H_2S$  in der Kälte, sowie durch Umwandlung von  $\alpha$ -NiS mit k. Essigsäure. —  $\gamma$ -NiS bleibt als Rückstand, wenn Präparate, welche alle drei Formen enthalten, mit 2-n. HCl erschöpfend ausgekocht werden; es entsteht ferner durch Fällung nicht zu stark mineral-saurer Nickelsalzlsgg. mit  $H_2S$  in der Hitze (verspätet), endlich durch Umwandlung von  $\beta$ - (+  $\alpha$ -)NiS durch Kochen mit Essigsäure.

8. Unter den Bedingungen der analytischen Praxis bilden sich zunächst alle 3 Formen nebeneinander. Durch zweckmäßige Nachbehandlung kann der Gehalt an  $\alpha$ -, bzw.  $\alpha$ - +  $\beta$  Sulfid beseitigt werden. Auch unter gewissen Bedingungen, unter denen schließlich nur die schwerer l. Formen beständig sind, fällt  $\alpha$ -NiS mit aus. Das deutet darauf hin, daß die B. der beständigen Formen merklich Zeit braucht, während die Fällung des  $\alpha$ -NiS unvergleichlich viel schneller erfolgt. Bei ungenügender Armut an Ni<sup>++</sup> und S<sup>++</sup> bleibt die Fällung von  $\alpha$ -NiS ganz aus, z. B. bei der Behandlung des Tartratkomplexes mit  $H_2S$  in essigsaurer Lsg. oder bei der Einw. von  $H_2S$  auf geeignete schwerlösliche Nickelverbb., wie z. B. Carbonat oder Hydroxyd. — Diese Beobachtung erklärt die unwandelnde Wrkg. der Luft. Hier wird offenbar primär durch Oxydation Schwefel und Nickelhydroxyd gebildet, welches letztere dann sekundär mit überschüssigem  $H_2S$   $\beta$ - +  $\gamma$ -NiS liefert.

9.  $\gamma$ -NiS ist mit Bestimmtheit *krystallisiert* beobachtet worden; ebenso machen manche  $\beta$ -NiS-Präparate nach Farbe und sonstigen Eigenschaften den Eindruck kristallinischer Beschaffenheit. Möglicherweise kommen aber beide Formen auch amorph vor.  $\alpha$ -NiS scheint amorph zu sein. Die Annahme, daß hier ein Hydrat vorliegt, ist nach dem Verhalten dieser Form bei der Entwässerung u. Trocknung nicht aufrecht zu erhalten. Das etwas verschiedene Verhalten von frischem, feuchtem und getrocknetem, bzw. geglühtem  $\alpha$ -NiS ist wohl durch Oberflächenverkleinerung (Alterung) zu erklären.

10. Es kann sich bei den 3 Modifikationen wohl nur um Verschiedenheiten chemischer Natur handeln. Die nächstliegende Annahme ist die, daß die Umwandlung des  $\alpha$ -NiS in  $\beta$ - und weiterhin in  $\gamma$ -NiS ein Polymerisationsvorgang ist. Dafür spricht auch die Langsamkeit der B. der schwerer l. Formen, insbesondere bei ihrer Ausscheidung in  $\alpha$ -NiS-freiem Zustande aus homogenen Lsgg. — 11. Unerklärlich ist vorläufig noch, daß alle Vers.,  $\beta$ - u.  $\gamma$ -NiS aus Lsgg. zu fällen unter Bedingungen, wie sie bei der Einstellung der so ausgesprochenen Lösungs-gewichte schließlich herrschen, fehlgeschlagen sind, auch wenn die Übersättigung durch Keimwirkung verhindert wurde. — 12. Der Widerspruch im Verhalten des Nickelsulfids gegen Säuren ist nur scheinbar. Er hat sich dahin aufgeklärt, daß: a) frischgefälltes Nickelsulfid in verd. Mineralsäuren keineswegs unl., sondern teilweise, oft größtenteils, ll. ist; b) wl. Nickelsulfid auch aus sauren, ja sogar ziemlich stark mineral-sauren Lsgg., allerdings zum Teil sehr bedeutend verspätet, mit  $H_2S$

ausfällt; c) Fällungen der letztgenannten Art identisch sind mit den Rückständen, welche bei der Behandlung frischgefällten Nickelsulfids mit SS. entsprechender Konz. übrig bleiben. (Sitzungsber. mediz.-naturwiss. Ges. Münster i. W. 1913. 7 SS. Sep. vom Vf. Marburg.)

BLOCH.

Otto Haas, *Neue Flächen an künstlichen Krystallen von Kupfervitriol*. Die neuen Flächen haben die Symbole  $\{20\bar{1}\}$  u.  $\{11\bar{1}\}$ . (Ztschr. f. Krystallogr. 53. 183. 4/11. 1913. Straßburg.)

ETZOLD.

R. G. van Name und D. U. Hill, *Über den Einfluß von Alkohol und von Rohrzucker auf die Lösungsgeschwindigkeit von Cadmium in gelöstem Jod*. Nach früheren Unterss. von VAN NAME und BOSWORTH (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 32. 207; C. 1912. I. 985) lösen sich Hg, Cu, Ag, Zn, Cd, Fe, Ni und Co in einer Jodjodkaliumlsg. mit derselben Geschwindigkeit auf. Daraus geht hervor, daß der geschwindigkeitsbestimmende Faktor dieser heterogenen Rk. die Diffusion des Jods ist. Da nun die Diffusionsgeschwindigkeit eines Elektrolyten durch Zusatz eines Nichtelektrolyten nach der Formel:  $D = D_0(1 - \frac{a}{2}m)^2$  verändert wird,

wo  $D_0$  der Diffusionskoeffizient des Elektrolyten in reinem Wasser ist,  $D$  derselbe nach Zusatz eines Nichtelektrolyten vom Molekulargewicht  $m$ , und  $a$  eine für den Nichtelektrolyten charakteristische Konstante ist, so muß die Auflösungsgeschwindigkeit der Metalle in Jodjodkaliumlsgg. durch Hinzufügen von Nichtelektrolyten beeinflusst werden. Es werden Verss. an *Cadmium* unter Zusatz von A. und von Rohrzucker angestellt. In folgender Tabelle sind die bei 25° nach der Gleichung:

$$K = 2,3 \frac{v}{t_2 - t_1} - \lg \frac{c_1}{c_2}$$

berechneten und für die Zeit  $t = 0$  extrapolierten Geschwindigkeitskonstanten aufgeführt. Die letzte Reihe enthält die mit Hilfe der Diffusionskonstanten, die nach der oben erwähnten ARRHENIUSschen Gleichung mit  $a = 0,124$  für A. und  $a = 0,613$  für Rohrzucker umgerechnet waren, berechneten Konstanten:

	$K$ beob.	$K$ ber.		$K$ beob.	$K$ ber.
Nichtelektrolyt . . .	7,21	(7,21)	Rohrzucker $\frac{1}{32}$ -molar .	6,87	7,07
Alkohol $\frac{1}{4}$ -molar. . .	6,92	6,99	„ $\frac{1}{16}$ „ . . .	6,69	6,94
„ $\frac{1}{2}$ „ . . .	6,67	6,77	„ $\frac{1}{8}$ „ . . .	6,30	6,67
„ 1 „ . . .	6,12	6,34	„ $\frac{1}{4}$ „ . . .	5,56	6,15
„ 2 „ . . .	5,24	5,53	„ $\frac{1}{2}$ „ . . .	4,26	5,17
„ 3 „ . . .	4,41	4,78	„ 1 „ . . .	2,29	3,47

Während also beim Alkohol die Übereinstimmung zwischen den beobachteten und nach der Gleichung:  $K = K_0(1 - \frac{a}{2}m)^2$  berechneten Werten erträglich ist, sind die Abweichungen beim Rohrzucker recht erheblich und werden mit steigender Zuckerkonzentration immer größer, und zwar ist die beobachtete Auflösungsgeschwindigkeit bedeutend kleiner als die berechnete. Diese Erscheinung rührt wahrscheinlich daher, daß durch den Zuckersatz die Viscosität der Lsg. und damit auch die Dicke der adhärierenden Schicht am aufzulösenden Metall wächst. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 36. 543—54. November 1913. Kent. Chem. Lab. der YALE Univ.)

MEYER.

Richard Lorenz und D. Plumbridge, *Über die binären Systeme Zink-Zinn, Zink-Cadmium, Zinn-Cadmium und das ternäre System Zink-Zinn-Cadmium*. (Vgl.

PLUMBRIDGE, Diss., München 1911.) *Zinn und Zink* krystallisieren miteinander eutektisch bei  $199^{\circ}$  u. 13,5% Zn praktisch ohne merkliche B. von Mischkrystallen. Die thermische u. mkr. Unters. des Systems *Zinn-Cadmium* durch BRUNI, SANDONINI und QUERCIGH (Ztschr. f. anorg. Ch. 68. 75; C. 1910. II. 1364) wurde bestätigt. Im System *Zinn-Cadmium* konnte die eutektische Horizontale auf der Zinnseite bis 1% Sn, auf der Cadmiumseite dagegen nur bis 3% Cd verfolgt werden. Zinn scheint daher Mischkrystalle bis ca. 2% Cd zu bilden (vgl. STOFFEL, Ztschr. f. anorg. Ch. 53. 140; C. 1907. I. 1310). Im ternären System krystallisieren Zn, Sn u. Cd eutektisch bei  $163^{\circ}$  u. 71% At.-% Sn, 25 At.-% Cd u. 4 At.-% Zn (86,08% Sn, 29,25% Cd). Nach vollständiger Erstarrung tritt bei  $120^{\circ}$  ein Haltepunkt auf; die Lage des Maximums desselben stimmt gut mit der von STOFFEL angegebenen Verb.  $\text{Sn}_4\text{Cd}$  überein. (Ztschr. f. anorg. Ch. 83. 228—42. 4/11. [30/8.] 1913. Frankfurt a. M. Inst. f. physik. Chem. des Physik. Vereins.) GROSCHUFF.

R. Lorenz und D. Plumbridge, *Das binäre System Aluminium-Zinn*. (Vgl. PLUMBRIDGE, Diss., München 1911.) Die thermische u. mkr. Unters. von GWYER (Ztschr. f. anorg. Ch. 49. 311; C. 1906. II. 222) wird bestätigt. (Ztschr. f. anorg. Ch. 83. 243—45. 4/11. [30/8.] 1913. Frankfurt a. M. Inst. f. physik. Chem. des Physik. Vereins.) GROSCHUFF.

## Organische Chemie.

Walther Wahl, *Die Beziehung zwischen der Krystallsymmetrie der einfacheren organischen Verbindungen und ihrer Molekularconstitution. II*. In derselben Weise, wie früher (Proc. Royal Soc. London 38. Serie A. 354; C. 1913. II. 489) werden jetzt die Krystallverhältnisse der ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffe, der einfacheren Sauerstoff- und Schwefelverb. des Kohlenstoffs, der Halogenverb. und der einfacheren aromatischen Kohlenwasserstoffe untersucht. *Äthylen* krystallisiert monoklin und besitzt eine Doppelbrechung mittlerer Größe. *Acetylen* erstarrt unter gewöhnlichem Drucke zu isotropen Würfeln, die sich bei weiterer Abkühlung in enantiotroper Weise in doppelbrechende Krystalle des tetragonalen, hexagonalen oder rhombischen Systems umlagern. *Kohlenmonoxyd* und *-dioxyd* treten regulär auf; das *Oxychlorid* erscheint zuerst in einer labilen, wahrscheinlich orthorhombischen, doppelbrechenden Form, die bald in eine stabilere, stark doppelbrechende, tetra- oder hexagonale Modifikation übergeht. *Kohlenstoffoxysulfid* bildet doppelbrechende Nadeln des orthorhombischen, tetra- oder hexagonalen Systems, während *Schwefelkohlenstoff* im mono- oder triklinen System auftritt. *Methylchlorid*: orthorhombisch oder monoklin. *Dichlormethan*: orthorhombisch, bei tieferen Temp. enantiotroper Übergang in eine Nadelmasse von geringerer Doppelbrechung. *Trichlormethan*: tri- oder hexagonal. *Tetrachlormethan*: isotrop u. außerdem doppelbrechend. *Methylbromid*: trimorph; monoklin, orthorhombisch (vielleicht auch monoklin) und eine noch nicht näher bestimmte doppelbrechende Modifikation. *Dibrommethan*: orthorhombisch und eine andere doppelbrechende Form. *Tribrommethan*: hexagonal und Umwandlung in eine zweite stark doppelbrechende Form. *Tetrabrommethan*: regulär und monoklin. *Methyljodid*: monoklin. *Methylenjodid*: orthorhombisch; die anderen polymorphen Umwandlungen konnten infolge der Zersetzung durch Licht nicht beobachtet werden. *Jodoform*: hexagonal und vielleicht eine Umwandlung. *Tetrajodmethan*: regulär. *Mononitromethan*: monoklin. *Tetra-nitromethan*: regulär u. tetra- oder hexagonal. *Chlorpikrin*: orthorhombisch, tetra- oder hexagonal. *Methylalkohol*: mono- oder triklin. *Äthylalkohol*: krystallisiert in einem System von niederer Symmetrie. *Tertiärbutylalkohol*: hexagonal und ortho-

rhombisch. *Dimethyläther*: rhombisch. *Methyläthyläther*: mono- oder triklin. *Äthyläther*: rhombisch. *Aceton*: mono- oder triklin. *Orthokohlensäureäthylester*: tetragonal und pseudoregulär. *Trimethylen*: trigonal, aber optisch anomal. *Hexamethylen*: regulär u. eine doppelbrechende Form. *Methylhexamethylen*: monoklin. *Paraxylol*: monoklin. *Benzol*, *Toluol*, *Mesitylen*, *Hexamethyl- und Hexachlorbenzol*, *Diphenyl- und Tetraphenylmethan*: orthorhombisch. *Trimethylmethan*: trigonal und optisch anomal, oder rhombisch, aber pseudotrigonal. (Proc. Royal Soc. London 89. Serie A. 327—39. 1/11. [19/6. 26/6.\*] 1913.) MEYER.

G. Ciamician und P. Silber, *Chemische Lichtwirkungen*. XXVI. *Autoxydationen*. V. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22. II. 339—48. 26/10. [18/10.\*] 1913. — C. 1913. II. 1917.) CZENSNY.

C. Gaudefroy, *Über die Entwässerungsfiguren des Kaliumoxalats*. Als neues Beispiel eines Deshydrationspolyeders (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1387; C. 1913. II. 78) ergab sich das Kaliumoxalat mit  $1H_2O$ , welches sich bei ca.  $100^\circ$  im geschlossenen, mit wasserfreiem Kupfersulfat getrockneten A. enthaltenden Rohr nach wenigen Augenblicken mit kleinen, sehr genau rechteckigen Figuren bedeckt. Jede dieser Figuren bildet eine dem ursprünglichen Krystall eingelagerte, stark doppelbrechende krystalline Lamelle mit lebhaften Polarisationsfarben, welche bald in Flitterchen zerfällt und nach den angestellten Verss. wasserfreies Oxalat darstellt. Ihre Gestalt ist die der Schnittfläche der sie tragenden Krystallfläche mit dem ursprünglichen Krystallpolyeder, mit anderen Worten: das Anhydrid wird durch ein mit dem angeätzten Krystall identisches Polyeder begrenzt. Die polyedrische Deshydratation erfolgt genau so normal wie die polyedrische Krystallisation, die entstehenden Figuren sind dieselben, wo u. auf welche Weise sie auch entstehen, etwaige Unregelmäßigkeiten sind im Wachstum des ursprünglichen Krystalls begründet. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 854—55. [10/11.\* 1913]) ETZOLD.

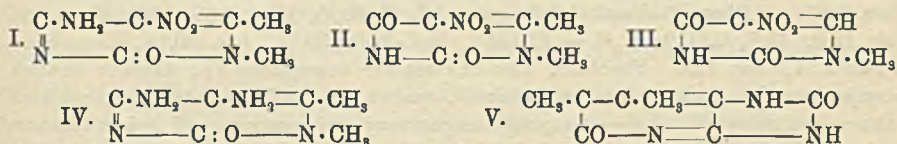
H. Stoltzenberg, *Gewinnung von Betainhydrochlorid aus nitrathaltigen Schlempen*. Der Vf. berichtet über die Verarbeitung eines größeren Postens Entzuckerungsschlempe vom Jahre 1912 nach seinem Verf. mit Salzsäure (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2248; C. 1912. II. 911). Bei diesen Verss. wurde auch zum Verdünnen des eingedampften Filtrates der Äthylalkohol durch Methyalkohol ersetzt. Mit Methylalkohol denaturierter Äthylalkohol eignet sich sehr wohl zur Fällung des Betainhydrochlorids. (Zentralblatt f. d. Zuckerind. 22. Nr. 4. 1 Seite. Sep. v. Vf.) BLOCH.

H. Stoltzenberg, *Über die Gewinnung von Betainhydrochlorid aus Melasseschlempe*. Es wird mit Bezug auf die Veröffentlichung von URBAN (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 37. 339; C. 1913. I. 1816) auf das vom Vf. entdeckte und wissenschaftlich durchgearbeitete Verf. (vgl. vorstehendes Ref. u. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 557; C. 1913. I. 1104) hingewiesen. Die Arbeitsweise von URBAN wird hinsichtlich der Menge der zugesetzten Salzsäure, hinsichtlich der Anwendung von Tierkohle und des Unterlassens eines Alkoholzusatzes kritisiert. Da die Löslichkeit von Betainhydrochlorid, Glutaminsäurehydrochlorid und Kaliumchlorid in W. fast gleich ist, kann durch Eindampfen eines Gemisches dieser Körper nur ein Gemenge entstehen. Ein Verf. zur Gewinnung reiner Glutaminsäure läßt sich nicht darauf gründen. — Schließlich wird über die Gewinnung von Betainhydrochlorid aus Gärungsmelasseschlempen berichtet. (Zentralblatt f. d. Zuckerind. 22. Nr. 5. 2 Seiten. Sep. v. Vf.) BLOCH.

Emil Votoček und R. Potměšil, *Über Fucit*. Die Fucose wird im wesentlichen nach der TOLLENSschen Vorschrift aus Seetang (*Fucus vesiculosus*) durch

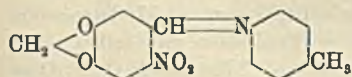
Hydrolysieren mit verd.  $H_2SO_4$  gewonnen und über das Phenylhydrazon gereinigt. Durch Reduktion der Fucose mittels Na-Amalgam in schwach schwefelsaurer Lsg. erhält man den *Fucit*,  $C_6H_{14}O_6$ . Blättchen aus A., F. 153—154°;  $[\alpha]_D^{20} = +4,7^\circ$  (in W., 13 ccm Lsg. enthalten 0,3991 g Fucit und 1,3 g krystallisierten Borax). Gibt in A. mit der äquivalenten Menge Rhodeit den bei 168—170° schm. racemischen Fucit (d.l.-Rhodeit). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3653—55. 22/11. [1/11.] 1913. Prag. Chem. Lab. d. Böhm. Tech. Hochschule.) SCHMIDT.

Carl O. Johns und Emil J. Baumann, *Untersuchungen über Purine*. XIII. Über 2,8-Dioxy-1,6-dimethylpurin und 2,6-Dioxy-3,4-dimethyl-5-nitropyrimidin ( $\alpha$ -Dimethyl-nitrouracil). (Teil XII. Journ. of Biol. Chem. 15. 515; C. 1913. II. 1416.) Durch Schütteln von 2-Oxy-4-methyl-5-nitro-6-aminopyrimidin in wss. alkal. Lsg. mit Dimethylsulfat entsteht in einer Ausbeute von 80% 2-Oxy-3,4-dimethyl-5-nitro-6-aminopyrimidin (I.). In kochendem W. ll., krystallisiert beim Erkalten langsam in glänzenden, büschelförmig angeordneten Prismen. Sie beginnen bei 170° sich zu schwärzen u. zersetzen sich unter Aufschäumen bei 190—195°. Zl. in h. A., zwl. in kochendem Bzl. und unl. in Ä., l. in verd. HCl und Eg. Bildet mit starken Alkalien gelbe Lsgg. u. ist zl. in  $NH_3$ . Beim Trocknen über  $H_2SO_4$  im Exsiccator behalten sie  $\frac{1}{2}$  Mol. Krystallwasser. — 2,6-Dioxy-3,4-dimethyl-5-nitropyrimidin (II.) entsteht beim Erhitzen der vorigen Verb. mit 25%ig.  $H_2SO_4$  während 2 Stdn. im Einschmelzrohr auf 160°. Längliche Prismen vom F. 191° aus A.; ll. in h. W., zl. in Bzl., unl. in Ä., ll. in verd. Alkalien. — Beim Lösen von 2,6-Dioxy-3,4-dimethyl-5-nitropyrimidin in  $HNO_3$  von der D. 1,5, Zugabe von konz.  $H_2SO_4$  und Erhitzen auf dem Wasserbad entsteht 2,6-Dioxy-3-methyl-5-nitropyrimidin (III.) (BEHREND und THURM, LIEBIGS Ann. 323. 164; C. 1902. II. 889), F. 255—256°. — 2-Oxy-3,4-dimethyl-5,6-diaminopyrimidin (IV.) entsteht durch Reduktion des 2-Oxy-3,4-dimethyl-5-nitro-6-aminopyrimidins mit  $NH_3$  und Eisensulfat. Ausbeute 40% der Theorie. Krystallisiert in schmalen, schimmernden Plättchen, sl. in h. W., zl. in sd. A. und unl. in Bzl. oder Ä., ll. in verd. SS. Zersetzt sich bei 230°, reduziert in der Hitze ammoniakalische Silberlsg. — 2,8-Dioxy-1,6-dimethylpurin (V.) entsteht



beim Erhitzen der vorigen Verb. mit Harnstoff auf 170—180°. Ausbeute 85%. Ein Teil des Körpers ist l. in 60 Tln. W., zl. in h. A., unl. in Bzl. oder Ä., ll. in verd. Salzsäure oder Alkalien, krystallisiert aus W. in büschelförmigen schmalen Prismen, die 1 Mol. Krystallwasser enthalten und bei 260—265° sich zersetzen. Bildet kein swl. Pikrat oder Bariumsalz, gibt in wss. Lsg. mit Mercurichlorid einen gelatinösen Nd., mit ammoniakalischer Silberlsg. entsteht eine weiße Fällung.  $HNO_3$  oxydiert und hinterläßt beim vorsichtigen Verdampfen einen gelben Körper, der sich mit Alkalien rosig färbt. (Journ. of Biol. Chem. 16. 135—42. Oktober. [26/8.] 1913. YALE University.) FRANCK.

Ang. Rilliet und L. Kreitmann, *Über das 6-Aminopiperonal*. Es gelingt,



das 6-Nitropiperonal durch Natriumsulfid zum 6-Aminopiperonal zu reduzieren, wenn man die Aldehydgruppe des letzteren zuvor durch Kondensation mit p-Toluidin schützt. — 6-Nitropiperonal-p-toluidin (s. nebensteh. Formel), durch Erhitzen eines äquimolekularen

Gemisches von 6-Nitropiperonal und p-Toluidin auf 120°, hellgelbe, am Licht sich dunkelrot färbende Nadeln aus A., F. 121,5°, l. in Lg., Bzl., Essigester, A., weniger in Ä. In analoger Weise erhält man das 6-Nitropiperonal-p-anisidin, goldgelbe Blättchen aus A., F. 125°, l. in Lg., Bzl., Essigester und A., und das 6-Nitropiperonal-o-toluidin, gelbe, sich am Licht langsam ziegelrot färbende Nadeln, F. 128°, wl. in Lg. und A., leichter in Bzl. — Durch Reduktion mittels Natriumsulfid in sd. alkoh. Lsg. gelangt man zu den korrespondierenden Aminoverbb. — 6-Aminopiperonal-p-toluidin, schwefelgelbe Blättchen aus A., F. 134,5°, l. in Ä., Bzl. und Essigester, wird durch SS. rot gefärbt. 6-Aminopiperonal-p-anisidin, hellgelbe Nadeln aus A., F. 162°. 6-Aminopiperonal-o-toluidin, Blättchen aus Lg., F. 106°.

Während sich das 6-Aminopiperonal-p-anisidin und -o-toluidin nur äußerst schwer spalten ließen, zerfiel das 6-Aminopiperonal-p-toluidin unter dem Einfluß von sd. W. in schwach alkal. Fl. glatt in seine Komponenten. — 6-Aminopiperonal,  $C_8H_9O_3N$ , hellgelbe Prismen aus Bzl. + PAe., F. 107°, l. in 77 Tln. sd. W., wl. in Bzl., leichter in A., l. in SS. mit lebhaft roter Farbe.  $HgCl_2$ -Doppelsalz, weiße, sich leicht gelb färbende Nadeln, zers. sich bei 135° unter Schwärzung, swl. in k. W. Chloroplatinat, zinnoberrotes Pulver, zers. sich beim Erhitzen, ohne zu schm. — 6-Benzoylaminopiperonal, hellgelbe Nadeln aus A., F. 187,5°. — 6-Acetylaminopiperonal, weiße Nadeln aus W., F. 161°. — Phenylhydrazon des 6-Aminopiperonals, farblose Blättchen aus Essigester, F. 222° unter Gasentw., ll. in Aceton, weniger in A. und Toluol. — Phenylhydrazon des 6-Acetylaminopiperonals, weiße Nadeln aus A., F. 205°, fast unl. in Bzl., zl. in A., Essigester, Aceton und Chlf. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 782—84. [3/11.\* 1913.]) DÜSTERBEHN.

Ramart-Lucas, Beitrag zur Kenntnis der Einwirkung der Organomagnesiumderivate auf die Trialkylacetophenone. (Kurze Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. 1910. II. 77; 1911. II. 360; 1912. I. 1443. 2016; II. 502. 1021.) Nachzutragen ist folgendes. Phenyl-2-dimethyl-3,3-butanol-2,  $C_{12}H_{18}O$ ,  $D_{25}^4$  0,97075,  $n_D^{25} = 1,51351$ , Mol.-Refr. 55,16, ber. 55,54, Dispersion ( $\beta$ - $\alpha$ ) 1,32, ber. 1,13, ( $\gamma$ - $\alpha$ ) 1,95, ber. 1,81. — Phenyl-3-dimethyl-2,2-pentanol-3,  $C_{15}H_{22}O$ ,  $Kp_{11}$  115—116°,  $Kp_{15}$  118 bis 120°,  $D_{25}^4$  0,9119,  $n_D^{25} = 1,51051$ , Mol.-Refr. 59,75, ber. 60,18, Dispersion ( $\beta$ - $\alpha$ ) 1,34, ber. 1,20. Farblose, ziemlich schwer bewegliche Fl., Geruch ähnlich demjenigen des vorhergehenden Carbinols, spaltet bei der Dest. unter gewöhnlichem Druck teilweise W. ab. — Isopropylmagnesiumjodid reagiert auf Trimethylacetophenon wie das Propylmagnesiumjodid unter B. von Phenyl-1-dimethyl-2,2-propanol-1,  $C_{11}H_{16}O$ ,  $Kp_{16}$  114—116°; Phenylurethan, F. 108—109°. — Diphenyl-1,2-dimethyl-3,3-butanol-2,  $C_{18}H_{24}O$ , wurde einmal in kristallinischer Form, F. 50—51°, erhalten. — Diphenyl-1,1-dimethyl-2,2-propanol-1,  $C_{17}H_{20}O$ ,  $D_{25}^4$  1,0515,  $n_D^{25} = 1,57306$ , Mol.-Refr. 75,22, ber. 75,03, Dispersion ( $\beta$ - $\alpha$ ) 1,82, ber. 1,72, ( $\gamma$ - $\alpha$ ) 3,11, ber. 2,76. — Phenyl-1-anisyl-1-dimethyl-2,2-propanol-1,  $C_{18}H_{22}O_2 = (CH_3)_3C \cdot C(OH)(C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$ , aus Anisylmagnesiumbromid und Trimethylacetophenon, Krystalle, F. 67 bis 68°,  $Kp_{15}$  210—215°. — Phenyl-1-phenetyl-1-dimethyl-2,2-propanol-1,  $C_{19}H_{24}O_2 = (CH_3)_3C \cdot C(OH)(C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot OC_2H_5$ , aus 1,4-Phenetyl-magnesiumbromid u. Trimethylacetophenon, sehr dickliche Fl.,  $Kp_{15}$  215—220°.

Phenyl-2-methyläthyl-3,3-pentanol-2,  $C_{14}H_{22}O = (CH_3)(C_2H_5)_2C \cdot C(OH)(CH_3) \cdot C_6H_5$ , aus Diäthylmethylacetophenon und  $CH_3MgJ$ , farblose, wenig bewegliche Fl.,  $Kp_{13}$  83—84°,  $D_{25}^4$  0,9781,  $n_D^{25} = 1,52061$ , Mol.-Refr. 64,09, ber. 64,77, Dispersion ( $\beta$ - $\alpha$ ) 1,34, ber. 1,28. Spaltet bei der Dest. unter gewöhnlichem und selbst unter 5 mm Druck teilweise W. ab. — Diphenyl-1,1-methyläthyl-2,2-butanol-1,  $C_{19}H_{24}O = (CH_3)(C_2H_5)_2C \cdot C(OH)(C_6H_5)_2$ , aus  $C_6H_5MgBr$  u. Methyl-diäthylacetophenon, farblose, sehr dickliche Fl.,  $Kp_{13}$  200—205°,  $D_{25}^4$  0,95005,  $n_D^{25} = 1,57026$ , Mol.-Refr. 84,09,



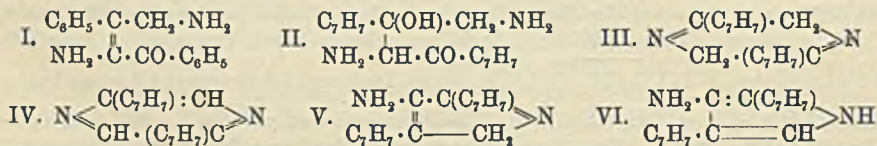
ber. 84,26, spaltet sich bei der Dest. unter gewöhnlichem Druck in *Diäthylmethylemethan*,  $C_8H_{14}$ , Kp. 63–64°, und Benzophenon. — *Diphenyl-1,2-methyläthyl-3,3-pentanol-2*,  $C_{20}H_{20}O = (CH_3)_2(C_2H_5)_2C \cdot C(OH)(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ , aus Benzylmagnesiumchlorid und Methyläthylacetophenon, dickliche, lichtbrechende Fl., die bei  $-50^\circ$  zu einer glasigen M. erstarrt und sich bei der Dest. unter gewöhnlichem Druck in Diäthylmethylemethan und Desoxybenzoin spaltet; Kp.<sub>15</sub> 200–202°, D.<sub>4</sub><sup>25</sup> 0,9791,  $n_D^{25} = 1,55696$ , Mol.-Refr. 88,50, ber. 88,88, Dispersion ( $\beta$ - $\alpha$ ) 2,72, ber. 1,93. — *Phenyl-2-diäthyl-3,3-pentanol-2*,  $C_{15}H_{24}O = (C_2H_5)_2C \cdot C(OH)(CH_3) \cdot C_6H_5$ , aus  $CH_3MgJ$  u. Triäthylacetophenon, farblose, wenig bewegliche Fl., Kp.<sub>18</sub> 160°, spaltet bei der Dest. unter gewöhnlichem Druck teilweise W. ab. — *Diphenyl-1,1-diäthyl-2,2-butanol-1*,  $C_{20}H_{20}O = (C_2H_5)_2C \cdot C(OH)(C_6H_5)_2$ , aus  $C_6H_5MgBr$  und Triäthylacetophenon, farblose Krystalle, F. 47–48°, ll. in A., Ä., Bzl., Kp.<sub>17</sub> 215–220°, spaltet sich bei der Dest. unter gewöhnlichem Druck in *Triäthylmethan*, Kp. 95°, und Benzophenon.

*Phenyl-2-dimethyl-3,3-buten-1*,  $C_{12}H_{16} = (CH_3)_2C \cdot C : (CH_2) \cdot C_6H_5$ , farblose, ziemlich bewegliche, angenehm riechende Fl., Kp.<sub>15</sub> 88–92°, Kp.<sub>14</sub> 95–100°, D.<sub>4</sub><sup>25</sup> 0,8839,  $n_D^{25} = 1,50133$ , Mol.-Refr. 53,36, ber. 53,54, Dispersion ( $\beta$ - $\alpha$ ) 1,53, ber. 1,21, ( $\gamma$ - $\alpha$ ) 2,15, ber. 1,95, ist anscheinend ein Gemisch von Dimethylphenylbuten mit Phenyl-1-trimethyl-1,2,2-trimethylen. — *Phenyl-3-dimethyl-2,2-penten-3*,  $C_{13}H_{18} = (CH_3)_2C \cdot C(C_6H_5) : CH \cdot CH_3$ , bewegliche Fl. von durchdringendem Geruch, Kp.<sub>12</sub> 91–93°, D.<sub>4</sub><sup>25</sup> 0,9064,  $n_D^{25} = 1,51550$ , Mol.-Refr. 57,94, ber. 58,16, Dispersion ( $\beta$ - $\alpha$ ) 2,5, ber. 2,3, ( $\gamma$ - $\alpha$ ) 1,51, ber. 1,28. — Der aus dem Diphenyl-1,1-dimethyl-2,2-propanol-1 durch längeres Kochen unter gewöhnlichem Druck oder durch Behandlung mit einem h. Gemisch von Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid entstehende *KW-stoff*,  $C_{17}H_{18}$ , ist eine farblose, schwer bewegliche, stark lichtbrechende Fl., Kp.<sub>11</sub> 159 bis 160°, D.<sub>4</sub><sup>25</sup> 1,0031,  $n_D^{25} = 1,57589$ , Mol.-Refr. 73,23, ber. 73,03, Dispersion ( $\beta$ - $\alpha$ ) 2,08, ber. 1,80, ( $\gamma$ - $\alpha$ ) 3,39, ber. 2,89. Überläßt man das Gemisch von Carbinol, Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid oder ein solches von Carbinol und Acetylchlorid sich selbst, so scheidet sich ein Chlorid,  $C_{17}H_{16}Cl$ , in Prismen vom F. 108 bis 109° ab, welche bei der Behandlung mit alkoh. Kalilauge denselben *KW-stoff*,  $C_{17}H_{18}$ , liefern. Dieser *KW-stoff* dürfte ein Gemisch von Diphenyl-1,1-dimethyl-2,2-trimethylen,  $(CH_3)_2C \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5)_2$ , bzw. Diphenyl-1,2-dimethyl-1,2-trimethylen,  $(CH_3)(C_6H_5)C \cdot CH_3 \cdot C(CH_3)(C_6H_5)$ , u. 2,3-Diphenyl-3-methylbuten-1,  $(CH_3)_2(C_6H_5)C \cdot C : (CH_2) \cdot C_6H_5$ , sein. — Das durch Dehydratation des krystallinischen Diphenyl-1,2-dimethyl-3,3-butanol-2 (s. o.) erhaltene *Diphenyl-1,2-dimethyl-3,3-buten-1*,  $C_{18}H_{20} = (CH_3)_2C \cdot C(C_6H_5) : CH \cdot C_6H_5$ , war ebenfalls krystallinisch, F. 48–49°. — *KW-stoff*  $C_{18}H_{20}O$ , durch Dehydratation des Anisyl-1-phenyl-1-dimethyl-2,2-propanols-1 mittels Essigsäureanhydrid + Acetylchlorid, wenig bewegliche, in A. l. Fl., Kp.<sub>15</sub> 188 bis 189°, liefert bei der Oxydation mittels  $CrO_3$ , *1,4-Methoxybenzoesäure*, F. 182°, *p-Methoxybenzophenon*, F. 67–68°, und  $CO_2$ . — *KW-stoff*  $C_{15}H_{20}O$ , durch Dehydratation des Phenetyl-1-phenyl-1-dimethyl-2,2-propanols-3, Fl., Kp.<sub>15</sub> 198–200°, l. in Ä., wl. in A., liefert bei der Chromsäureoxydation  $CO_2$ , *1,4-Äthoxybenzoesäure* und *Phenetylphenylketon*. — *KW-stoff*,  $C_{14}H_{20}$ , durch Dehydratation des Phenyl-2-äthyl-3-methyl-3-pentanol-2, farblose, angenehm riechende Fl., Kp.<sub>15</sub> 130–132°, D.<sub>4</sub><sup>25</sup> 0,8997,  $n_D^{25} = 1,51187$ , Mol.-Refr. 62,69, ber. 62,78, Dispersion ( $\beta$ - $\alpha$ ) 1,47, ber. 1,35, ( $\gamma$ - $\alpha$ ) 2,51, ber. 2,17, liefert bei der Chromsäureoxydation Acetophenon und eine *Verb.*  $C_{13}H_{18}O$ , Kp.<sub>15</sub> 138–140°, die kein Oxim und kein Semicarbazon bildet und durch Na-Amid nicht gespalten wird. — *Diphenyl-1,2-äthyl-3-methyl-3-penten-1*,  $C_{20}H_{24} = (CH_3)(C_2H_5)_2C \cdot C(C_6H_5) : CH \cdot C_6H_5$ , durch Dehydratation des Diphenyl-1,2-äthyl-3-methyl-3-pentanol-2, dickliche, in A. wl., in Ä. und Bzl. l. Fl., Kp.<sub>13</sub> 175 bis 180°, D.<sub>4</sub><sup>25</sup> 0,9791,  $n_D^{25} = 1,56671$ , Mol.-Refr. 88,06, ber. 86,89, Dispersion ( $\beta$ - $\alpha$ )

2,59, ber. 2,90, ( $\gamma$ - $\alpha$ ) 4,25, ber. 3,22. Liefert bei der Chromsäureoxydation Benzoesäure, *Diäthylmethylacetophenon* und Desoxybenzoin. — *KW-stoff*,  $C_{19}H_{23}$ , durch Dehydratation des Diphenyl-1,1-äthyl-2-methyl-2-butanols-1, Fl., Kp.<sub>15</sub> 178—180°, D.<sup>25</sup><sub>4</sub> 0,9029,  $n_D^{25} = 1,56890$ , Mol.-Refr. 82,72, ber. 82,27, Dispersion ( $\beta$ - $\alpha$ ) 2,21, ber. 1,96, ( $\gamma$ - $\alpha$ ) 3,57, ber. 3,12. Liefert bei der Chromsäureoxydation Benzoesäure, Acetophenon, Benzophenon und eine *Verb.*  $C_{19}H_{23}O$ , D.<sup>25</sup><sub>4</sub> 1,0515,  $n_D^{25} = 1,56629$ , Mol.-Refr. 82,55, ber. 82,74, bildet kein Oxim u. kein Semicarbazon. — *Phenyl-2-diäthyl-3,3-penten-1*,  $C_{15}H_{23} = (C_2H_5)_3C \cdot C(:CH_3) \cdot C_6H_5$ , Fl., Kp.<sub>15</sub> 130—132°, liefert bei der Chromsäureoxydation  $CO_2$ , Acetophenon und *Triäthylacetophenon*. — *Diphenyl-1,1-diäthyl-2,2-butanol-1* wird durch Kochen unter gewöhnlichem Druck oder durch Behandeln mit einem h. Gemisch von Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid lediglich in Triäthylmethan und Benzophenon gespalten.

*Isopropylidiphenylelessigsäure*,  $C_{17}H_{19}O_3$ , weiße Nadeln, F. 166°, l. in A., Ä., Bzl., wl. in PAe., l. in k. Alkalilauge u. Sodalsg. — *Isopropylidiphenylelessigsäureanhydrid*,  $C_9H_9O_3$ , farblose Krystalle, F. 162—163°, l. in A., Ä., Bzl., PAe., unl. in W. und k. Alkalilauge, l. in h. Alkalilauge. (Ann. Chim. et Phys. [8] 30. 349—432. Nov. 1913.)  
DÜSTERBEHN.

Kurt Rüdemburg, *Zur Kenntnis des p-Tolacylamins*. (Vgl. GABRIEL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 143. 1283; C. 1910. I. 540. 2020.) Das *p-Tolacylamin* ( $\alpha$ -Aminomethyl-p-tolylketon),  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH_2$  (Nomenklatur:  $C_6H_5CO \cdot CH_2 =$  Phenacyl,  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 =$  Tolacyl), zeigt sich im Verhalten dem Phenacylamin im allgemeinen ähnlich, doch treten bei der Kondensation Unterschiede hervor. Während Phenacylamin durch Einw. von starkem Alkali sich unter Abspaltung von 1 Mol.  $H_2O$  zu Anhydrobisphenacylamin (I.) kondensiert, reagiert p-Tolacylamin damit (in H-Atmosphäre) unter Übergang in *Bistolacylamin* (II.). Letzteres läßt sich nicht etwa durch Abspaltung von nur 1 Mol. W. in ein dem Anhydrobisphenacylamin entsprechendes Anhydrobistolacylamin umwandeln, sondern verliert durch Erhitzen sofort  $2H_2O$ , was zum Bisanhydrotolacylamin führt.



*Tolacylphthalimid*,  $C_9H_9O_2 : N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_7H_7$ ; aus Phthalylglycylchlorid in 5 Tln. Toluol und 1 Tl.  $AlCl_3$  beim Erwärmen; Krystalle; wird mit  $HCl$  in die Aminsäure und diese in *Tolacylamin* (I., Krystalle aus eiskaltem A.) übergeführt. — Das Tolacylaminchlorhydrat wird mit  $NH_3$  übergeführt in *Dihydroditolylpyrazin*,  $C_{18}H_{18}N_2$  (III.); orangegelbe, rhombenähnliche Krystalle; beginnt bei 160° zu sintern und ist bei 185° geschmolzen; wird in feuchtem Zustand durch den Luftsauerstoff hellgelb gefärbt. —  $C_{18}H_{18}N_2 \cdot HCl + H_2O$ ; flache, jodfarbene Nadeln; färbt sich unter 100° hellrot; schm. bei 178—180° unter Gasentw. zu einer gelben Fl. — Das Dihydroditolylpyrazin geht beim Sd. der Lag. in 30 Tln. absol. A. und 12-stäg. Stehen, oder in Eg. mit  $HNO_3$  oder  $H_2O_2$  in *Ditolylpyrazin*,  $C_{18}H_{18}N_2$  (IV.), über; citronengelbe Nadeln; F. 202—203°; ll. in Bzl., wl. in Ä., unl. in W. — *Bistolacylamin*,  $C_{18}H_{18}O_2N_2$  (II.); hellgelbe Blättchen (aus Eg.); sintert bei 100—101°, wird bei weiterem Erhitzen dunlbraun und schm. bei 223—225° (vgl. unten), nachdem es in *Bisanhydrotolacylamin*,  $C_{18}H_{18}N_2$  (V. oder VI.), übergegangen ist; matt grüne Nadeln (aus A.), welche allmählich rötlich werden; wird oberhalb 100° dunkler, sintert bei 217° und schm. bei 223—225° zu einer dunkelbraunen Fl. — Die Salze dissoziieren leicht auf Wasserzusatz. —  $HCl$ -Salz; kreidiges Pulver; bräunt sich

von 200° an u. fällt bei 248° zu einer dunkelbraunen Fl. zusammen. —  $(C_{18}H_{18}N_2)_2 \cdot H_2PtCl_6 + H_2O$ ; flache, dunkelorange gelbe Nadeln; wird gegen 200° braungrün. — *Benzalbisaminhydratolacetylamin*,  $C_{25}H_{22}N_2 = C_6H_5CH : C_{18}H_{16}N_2$ ; citronengelbe, sechsseitige Prismen (aus Methylalkohol); F. 181—182°; ll. in Ä., Chlf. und Eg., wl. in A. — Aus Bistolacetylamin in A. und verd.  $HNO_3$  entsteht ein Nitrat,  $C_{18}H_{20}ON_2 \cdot 2HNO_3$ ; hellgelbes, krystallines Pulver; schm. unter Verpuffen bei 121°.

Mit Eg., Na-Acetat und Benzoylchlorid geht p-Tolacetylaminchlorhydrat über in *Benzaminoacetotolon*,  $C_{16}H_{15}O_2N = C_6H_5CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4CH_3$ ; Nadelchen (aus absol. A.); F. 118—119°; wandelt sich mit  $PCl_5$  bei 100° um in *2-Phenyl-5-tolyl-5-oxazol*,  $C_{16}H_{15}ON$  (vgl. VII.; R =  $C_6H_5$ ); feine Nadelchen (aus absol. A.); F. 81 bis 82°; im Vakuum destillierbar. — *Pikrat*; hellgelbe Nadeln (aus A.); F. 189—190°.

— *2-Phenyl-5-tolylthiazol*,  $C_{16}C_{15}NS$  (vgl. VII.; R =  $C_6H_5$ ); aus Benzaminoacetotolon und  $P_2S_5$  bei 170°; hellbraun gelbe Nadeln (aus absol. A.); F. 120—121°. —  $C_{16}H_{15}NS, HCl + H_2O$ ; hellgelbe Krystalle (aus A.); schm. bei 167—173°.

VII.  $R \cdot C \begin{array}{l} \nearrow N \cdot CH \\ \searrow O(S) \end{array} C \cdot C_7H_7$   
 — *Pikrat*; citronengelbe Flitter (aus A.); F. 168—169°. — *Acetaminoacetotolon*,  $C_{11}H_{13}O_2N = CH_3CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4CH_3$ ; aus Tolacetylaminchlorhydrat (Aminoacetotolonchlorhydrat), Na-Acetat und Essigsäureanhydrid; Nadelchen (aus Bzl.); schm. bei 127—128°; geht mit  $PCl_5$  über in *2-Methyl-5-tolylloxazol*,  $C_{11}H_{11}ON$  (vgl. VII.; R =  $CH_3$ ); ll. Flitter u. Blättchen (aus PAe.); F. 58—59°; mit Wasserdampf flüchtig als nach Pilzen, daneben auch angenehm fruchtartig riechendes Öl. —  $(C_{11}H_{11}ON)_2 \cdot H_2PtCl_6 + 2H_2O$ ; dunkelrote Prismen; F. 195° unter Schäumen. — *2-Methyl-5-tolylthiazol*,  $C_{11}H_{11}ONS$  (vgl. VII.; R =  $CH_3$ ); aus Acetaminoacetotolon u.  $P_2S_5$  bei 170—180°; lauchartig, daneben aromatisch riechende Blättchen (aus PAe.); F. 81—82°; mit Wasserdampf flüchtig. —  $C_{11}H_{11}NS, HCl + H_2O$ ; flache Nadeln; schm. bei 195—196°. —  $(C_{11}H_{11}NS)_2 \cdot H_2PtCl_6 + 2H_2O$ ; orange gelbe Nadeln; sintern oberhalb 185° u. schm. bei 202—203° unter Schäumen. —  $C_{11}H_{11}NS, HAuCl_4$ ; dunkelgelbe Naden (aus Eg.); schm. bei 129—131° und schäumen gegen 190° unter Schwärzung auf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3555—64. 22/11. [26/10.] 1913. Chem. Inst. Univ. Berlin.)

BLOCH.

M. Tiffeneau und E. Fourneau, *Einwirkung des Dimethylamins auf die sich vom Styrol ableitenden Jodhydrine; Untersuchung der beiden Phenyl dimethylamino-äthanol*. Aus der Tatsache, daß die beiden isomeren Jodhydrine,  $C_6H_5 \cdot CHO \cdot CH_2J$  und  $C_6H_5 \cdot CHJ \cdot CH_2OH$ , mit Dimethylamin in der Kälte den gleichen Aminoalkohol liefern, folgt, daß sich bei dieser Rk. intermediär Styroloxyd bildet, denn der dem Jodhydrin,  $C_6H_5 \cdot CHJ \cdot CH_2OH$ , entsprechende Aminoalkohol ist, wenn er auf einem Wege dargestellt wird, wo eine intermediäre B. von Styroloxyd unmöglich ist, verschieden von dem obigen Aminoalkohol. — *Phenyl-1-dimethylamino-2-äthanol-1*,  $C_6H_5 \cdot CHO \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$ , aus dem Jodhydrin,  $C_6H_5 \cdot CHO \cdot CH_2J$  (TIFFENEAU, C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 811; C. 1908. I. 42), und Dimethylamin in 30%ig. Benzollsg. bei gewöhnlicher Temp., Fl., Kp.<sub>15</sub> 132—133°, D.<sub>4</sub> 1,021. Der gleiche Dimethylaminoalkohol bildet sich auch bei der Einw. von Dimethylamin in k., 30%ig. Benzollsg. auf *Styroloxyd* (TIFFENEAU und FOURNEAU, C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 697; C. 1908. I. 1776) und das Jodhydrin,  $C_6H_5 \cdot CHJ \cdot CH_2OH$ . Letzteres *Phenyl-1-jod-1-äthanol-2* erhält man aus Styroloxyd und HJ; Nadeln aus verd. A., ll. in Ä., A., Aceton und Essigester, etwas weniger in Bzl., l. zu 20% in sd. PAe.

$C_{10}H_{15}ON \cdot HCl$ , Nadeln aus Aceton, F. 147°, ll. in h. A., weniger in sd. Aceton. — *Pikrat*, Prismen, die bei 35° zu erweichen beginnen und bei 48° völlig geschmolzen sind. — *Morpholon*, erhalten als Chlorhydrat aus dem Aminoalkohol und Chloressigsäureäthylester in Benzollsg., Krystalle aus A., schm. bei 229° zu

einer gelben, ziemlich beständigen Fl., ll. in A. — Jodmethylat,  $C_{11}H_{18}ONJ$ , Krystalle aus A., F. 223° (Hg-Bad), 225° (MAQUENNEScher Block). — Chlormethylat (Chlorhydrat des sekundären Phenylcholins),  $C_{11}H_{18}ONCl$ , große Prismen aus absol. A., F. 199—200°, wl. in k. A. Au-Salz, Nadeln, F. 154°, auf dem MAQUENNESchen Block 160°, zl. in A., wl. in W. Pikrat, prismatische Nadeln, F. 195°, wl. in h. absol. A., zl. in Aceton. — Methyläther des Phenyl-1-dimethylamino-2-äthanol-1,  $C_{11}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot CHOCH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$ , aus dem sich vom Styrol ableitenden Methyljodhydrin (l. c.) und Dimethylamin in 30%ig. Benzollsg. im Rohr, Kp. 229 bis 230°, Kp.<sub>15</sub> 105—107°, D.<sub>4</sub> 1,0013. Chlorhydrat, Krystalle aus h. A., F. 228°. Jodhydrat, Krystalle aus sd. W., F. 205°. Jodmethylat, F. 180°, l. in h. A. — Äthyläther des Phenyl-1-dimethylamino-2-äthanol-1,  $C_{13}H_{19}ON$ , erhalten wie der vorhergehende Methyläther oder aus Dimethylamin und dem aus  $C_6H_5MgBr$  und  $C_6H_5 \cdot O \cdot CHCl \cdot CH_2Cl$  erhältlichen Äthyläther des Phenylglykolchlorhydrins,  $C_6H_5 \cdot CHOC_2H_5 \cdot CH_2Cl$ , Kp. 229—230°, Kp.<sub>10</sub> 118—119°, D.<sub>4</sub> 0,9623. Chlorhydrat, F. 134°, Jodhydrat, F. 153°, wl. in k. W., Jodmethylat, F. 157°.

*Phenyl-1-dimethylamino-1-äthanol-2*,  $C_{10}H_{16}ON = C_6H_5 \cdot CH[N(CH_3)_2] \cdot CH_2OH$ , durch Reduktion des Dimethylaminophenylessigesters mittels Na und absol. A., farblose, wenig bewegliche Fl., Kp. 248—250°, Kp.<sub>15</sub> 135—138°, krystallisiert in einer Kältemischung. Als Ausgangsmaterial zur Darst. dieses Aminoalkohols diente das Phenylacetylchlorid, welches bei 80° bromiert wurde. Das Reaktionsprod. lieferte durch Behandeln mit 95%ig. A. den *Phenylbromessigsäureäthylester*, Kp.<sub>15</sub> 145°, und letzterer bei der Behandlung mit einer Benzollsg. von Dimethylamin unter starker Kühlung den *Dimethylamino-1-phenyl-1-essigsäureäthylester*, Kp.<sub>13</sub> 135°.

Chlorhydrat des Phenyl-1-dimethylamino-1-äthanol-2, sehr hygroskopische Krystalle aus A. + Aceton, F. 114°, sl. in A., unl. in Aceton. — Pikrat, Blättchen aus h. W., F. 110—128° beim langsamen Erhitzen, F. 115° auf dem MAQUENNESchen Block, wl. in k. W. — Au-Salz, hexagonale Blättchen, F. 110° unscharf, wird durch sd. W. zers. — Chlorhydrat des Benzoylderivats, Krystalle aus A., F. 165°, Geschmack brennend, wirkt anästhesierend. — Chlorhydrat des Morpholons, F. 220° unter Bräunung und fortschreitender Zers., wl. in A. — Jodmethylat, krystallisiert nicht spontan, ll. in A. und Aceton, wird aus diesen Lsgg. durch Essigester oder Ä. sirupös gefällt. — Chlormethylat (Chlorhydrat des primären Phenylcholins),  $C_6H_5 \cdot CH[N(CH_3)_2Cl] \cdot CH_2OH$ , sehr hygroskopische Krystallmasse, ll. in A., wl. in Aceton. Au-Salz, Nadeln, ll. in A. und Aceton. Pikrat, große Prismen, F. 159°, auf dem MAQUENNESchen Block 165°, ll. in A., wl. in W. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 971—81. 20/10.—5/11. 1913. Inst. PASTEUR. Lab. f. therapeut. Chem.)

DÜSTERBEHN.

**Marcel Sommelet**, *Über eine Zersetzungsweise der Halogenalkylate des Hexamethylentetramins*. Hexamethylentetraminchlorbenzylat zerfällt beim Kochen mit W. in Benzaldehyd und eine Reihe von Basen ( $NH_3$ , Benzyl-, Methyl-, Dimethyl- und Trimethylamin), unter denen das Methylamin vorherrscht. Die gleiche Rk. vollzieht sich beim Kochen einer wss. Lsg. von Hexamethylentetramin mit Benzylchlorid. Analog dem Hexamethylentetraminchlorbenzylat verhalten sich die o-, m- und p-Bromxylylate, wobei an Stelle des Benzaldehyds der o-, m- und p-Toluylaldehyd gebildet wird. Die Xylylbromide,  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2Br$ , vereinigen sich mit dem Hexamethylentetramin in Chloroformlsg. leicht zu den Hexamethylentetraminbromxylylaten; das o-Derivat schm. auf dem MAQUENNESchen Block bei 198°, das m-Derivat bei 215°, das p-Derivat bei 216°. — Es scheint sich bei diesen Rkk. zuerst Methylenbenzylamin,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N : CH_2$ , zu bilden, und dieses sich darauf zu Benzalmethylamin,  $C_6H_5 \cdot CH : N \cdot CH_3$ , zu isomerisieren. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 852—54. [10/11.\* 1913].)

DÜSTERBEHN.

A. Haller, *Alkylierung der  $\beta$ - und  $\gamma$ -Methylcyclohexanone unter Zuhilfenahme von Natriumamid*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1203; C. 1913. II. 41.) 1- $\beta$ -Methylcyclohexanon liefert bei der Äthylierung durch  $C_2H_5J$  und Na-Amid in äth. Lsg. ein Gemisch von Mono- und Diäthylmethylcyclohexanon neben ca. 30% Kondensationsprodukten. — 1-Äthyl-4-methylcyclohexanon-6 ( $\beta$ -Methyl- $\alpha'$ -äthylcyclohexanon), Fl. von menthonartigem Geruch, Kp.<sub>760</sub> 194—196°, D.<sup>20</sup><sub>4</sub> 0,9037, n<sub>D</sub><sup>17</sup> = 1,4515. — 2-Methyl-1,5-diäthylcyclohexanon-6 ( $\beta$ -Methyl- $\alpha, \alpha'$ -diäthylcyclohexanon), Fl. von menthonartigem Geruch, Kp.<sub>760</sub> 216—219°, D.<sup>17</sup><sub>4</sub> 0,9061, n<sub>D</sub><sup>17</sup> = 1,4577. — 2-Methyl-1,1,5-triäthylcyclohexanon-6 ( $\beta$ -Methyl- $\alpha, \alpha, \alpha'$ -triäthylcyclohexanon), durch Äthylierung des Methyl-diäthylcyclohexanons, Fl. von fadem Geruch, Kp.<sub>770</sub> 242—244°, D.<sup>23</sup><sub>4</sub> 0,9077, n<sub>D</sub><sup>23</sup> = 1,4609. — 2-Methyl-1,1,5,5-tetraäthylcyclohexanon-6 ( $\beta$ -Methyl- $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -tetraäthylcyclohexanon), durch Äthylierung des Methyltriäthylcyclohexanons in sd. äth. Lsg., Fl. von menthon- und terpeninartigem Geruch, Kp.<sub>770</sub> 266—270°, D.<sup>20</sup><sub>4</sub> 0,9358, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4697.

$\gamma$ -Methylcyclohexanon, durch Oxydation des durch Hydrierung von p-Kresol erhaltenen  $\gamma$ -Methylcyclohexanols mittels  $CrO_3$ , Kp.<sub>760</sub> 170°, D.<sup>20</sup><sub>4</sub> 0,9132, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4458. —  $\gamma$ -Methylcyclohexanol, Kp.<sub>760</sub> 173—173,5°, D.<sup>20</sup><sub>4</sub> 0,9170, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4573. — 1,3-Dimethylcyclohexanon-6 ( $\alpha, \gamma$ -Dimethylcyclohexanon), Fl., Kp.<sub>760</sub> 177,5—178°, D.<sup>20</sup><sub>4</sub> 0,9054, D.<sup>20</sup><sub>30</sub> 0,9074, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4458, Geruch an denjenigen des  $\gamma$ -Methylcyclohexanons und Thujons erinnernd. — 1,3,5-Trimethylcyclohexanon-6 ( $\gamma$ -Methyl- $\alpha, \alpha'$ -dimethylcyclohexanon), Kp.<sub>748</sub> 184—185°, D.<sup>20</sup><sub>4</sub> 0,8992, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4458. — 1,1,3,5-Tetramethylcyclohexanon-6 ( $\gamma$ -Methyl- $\alpha, \alpha$ -dimethyl- $\alpha'$ -methylcyclohexanon), Kp.<sub>768</sub> 190 bis 191°, D.<sup>20</sup><sub>4</sub> 0,8903, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4459. — 1,1,3,5,5-Pentamethylcyclohexanon-6 ( $\gamma$ -Methyl- $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -tetramethylcyclohexanon), Fl. von etwas campherartigem Geruch, Kp. 196—198°, D.<sup>20</sup><sub>4</sub> 0,8828, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4461. — 1,1,3,5,5-Pentamethylcyclohexanon-6, durch Reduktion der vorhergehenden Verb. mittels Na und A., dickliche Fl. von eugenolartigem Geruch, Kp.<sub>760</sub> 203°, D.<sup>20</sup><sub>4</sub> 0,8920, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4581.

Die Äthylierung des  $\gamma$ -Methylcyclohexanons gelingt erst in sd. äth. Lsg. und ist von einer erheblichen Kondensation (bis zu 50%) begleitet. — 3-Methyl-1-äthylcyclohexanon-6 ( $\gamma$ -Methyl- $\alpha$ -äthylcyclohexanon), Fl. von menthonartigem Geruch, Kp.<sub>761</sub> 196—198°, D.<sup>20</sup><sub>4</sub> 0,8996, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4494. — 3-Methyl-1,5-diäthylcyclohexanon-6 ( $\gamma$ -Methyl- $\alpha, \alpha'$ -diäthylcyclohexanon), Fl. von menthonartigem Geruch, Kp.<sub>765</sub> 216 bis 218°, D.<sup>20</sup><sub>4</sub> 0,9023, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4562. — 3-Methyl-1,1,5-triäthylcyclohexanon-6 ( $\gamma$ -Methyl- $\alpha, \alpha, \alpha'$ -triäthylcyclohexanon), durch Äthylierung des Methyl-diäthylcyclohexanons in Benzollsg., nach Menthon u. Terpeninöl riechende Fl., Kp.<sub>768</sub> 237—240°, D.<sup>20</sup><sub>4</sub> 0,9047, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4615. — 3-Methyl-1,1,5,5-tetraäthylcyclohexanon-6 ( $\gamma$ -Methyl- $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -tetraäthylcyclohexanon), dickliche, nach Terpeninöl riechende Fl., Kp.<sub>760</sub> 258—262°, D.<sup>20</sup><sub>4</sub> 0,9301, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4675. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 737—43. [3/11.\* 1913].)

DÜSTERBEHN.

E. Jungfleisch und Ph. Landrieu, *Untersuchungen über die sauren Salze der zweibasischen Säuren. Über die d-Camphorate*. I. Kaliumcamphorate.  $C_{10}H_{14}O_4K_2 + 2H_2O$ , krystallisiert aus der neutralen Lsg. beim Einengen derselben in farblosen, hygroskopischen Nadeln aus, die in h. W. etwas leichter l. sind, als in k. W. Beständig gegen W. —  $C_{10}H_{15}O_4K + H_2O$  und  $C_{10}H_{15}O_4K$ , krystallisiert beim Erkalten einer h. Lsg., welche pro 100 g 50,2—64,8 g neutrales Salz und 3—6 g freie Camphersäure enthält, in flachen Nadeln aus, die sich aus den weniger konz. Lsgg. in wasserhaltiger Form, aus den stärker konz. Lsgg. wasserfrei abscheiden. Eine Lsg., welche Camphersäure und K in einer dem sauren Salz,  $C_{10}H_{15}O_4K$ , entsprechenden Zus. enthält, scheidet beim freiwilligen Verdunsten zuerst freie Camphersäure, dann nacheinander Monokaliumtetracamphorat, Monokaliumdicamphorat, Monokaliumcamphorat u. endlich Dikaliumcamphorat ab. Beim Umkrystallisieren

aus W. zers. sich das saure Salz in freie S. (oder ein übersaures Salz) und neutrales Salz. —  $C_{10}H_{15}O_4K \cdot C_{10}H_{16}O_4$ , krystallisiert aus einer Lsg., welche pro 100 g 31,7—50,2 g neutrales Salz und 3,5—6 g freie Camphersäure enthält, in kleinen, prismatischen Nadeln aus. —  $C_{10}H_{15}O_4K \cdot 3C_{10}H_{16}O_4$ , krystallisiert aus einer Lsg., welche pro 100 g 9—30 g neutrales Salz und 3,5—6 g freie S. enthält, in kleinen, durchscheinenden Krystallen, die durch W. zers. werden.

Die Unters. der Bildungsbedingungen dieser Kaliumcamphorate ergab folgendes. Das Dikaliumcamphorat ist sehr beständig u. wird durch W. nicht zers. Die drei sauren Camphorate sind dagegen in Ggw. von W. wenig beständig und zerfallen in wss. Lsg. schließlich in die freie S. und das neutrale Dikaliumsalz. Das Verhalten des sauren Camphorats,  $C_{10}H_{15}O_4K$ , gegen W., welches von demjenigen der sauren Salze zweibasicher SS. abweicht, deutet darauf hin, daß dieses Salz eine den sauren Salzen einbasischer SS. analoge Konstitution,  $C_{10}H_{14}O_4K_2 \cdot C_{10}H_{16}O_4$ , besitzt. Das Monokaliumdicamphorat würde als eine Verb. von der Zus.  $C_{10}H_{14}O_4K_2 \cdot 3C_{10}H_{16}O_4$  aufzufassen sein. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 826—31. [10/11.\* 1913].) DÜSTERBEHN.

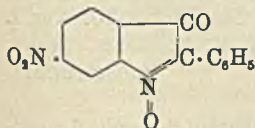
**F. Elze, Farnesol im Ceylon-Citronellöl.** Bei der Gewinnung von Geraniol aus Ceylon-Citronellöl erhält man in untergeordneter Menge eine Fraktion vom Kp., 150 bis 165° von D.<sup>15</sup> 0,938,  $\alpha_{100} = -3^\circ$ . Aus diesem Prod. läßt sich nach Verseifung mit alkoh. Kali über die Phthalsäureverb. *Farnesol* (Kp., 145—146°; D.<sup>15</sup> 0,895;  $\alpha_{100}$  inaktiv) gewinnen. Dieser Sesquiterpenalkohol kommt sowohl frei als auch im veresterten Zustand im Öl vor, u. zwar in einer Menge von 0,2—0,3%. (Chem.-Ztg. 37. 1422. 8/11. 1913.) BLOCH.

**H. Reinhardt, Über Dinitrotolan und einige Tolanderivate.** Bei der Unters. über die Einw. alkoh. Ätzalkalien auf p-Nitrobenzhalogenide fand der Vf. unter der Reaktionsprodd. eine bei 207° schm. Verb., die sich als *Dinitrotolan* erwies. ELBS und BAUER (Journ. f. prakt. Ch. [2] 34. 346; C. 86. 934) haben als p,p-Dinitrotolan eine in gelben Nadeln vom F. 288° krystallisierende Verb. beschrieben, die sie durch Erhitzen von p,p'-Dinitrostilbendibromid mit Natronkalk erhielten. Eine eingehende Unters. des nach ELBS und BAUER erhaltenen Rohprod. hat ergeben, daß diese Autoren das eigentliche Dinitrotolan übersehen haben. Man kann dieses durch sehr verlustreiches Umkrystallisieren aus hochsiedenden Lösungsmitteln, z. B. Eg., in welchen das Dinitrotolan leichter l. ist als das Dinitrostilben (F. 288°), rein erhalten. — *p,p'-Dinitrotolan*,  $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C : C \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . Aus p,p'-Dinitrostilbendibromid mittels alkoh. KOH. Gelbe Blättchen oder Nadeln aus Eg., F. 207°. —  *$\alpha$ -Dinitrotolandibromid*. Aus der Dinitroverb. mittels Br. Blaßgelbe Blättchen aus Toluol, F. 235—236°. —  *$\beta$ -Dinitrotolandibromid*. Aus p-Nitrobenzalbromid mittels alkoh. KOH neben anderen Prodd. Gelbe Prismen oder Tafeln mit 1 Mol. Toluol aus Toluol, verwittert leicht; toluolfreie Nadeln; F. 181 bis 182°. — *p,p'-Diaminotolan*,  $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot C : C \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ . Aus dem Dinitrotolan in A. mittels Zinkstaub und HCl bei 15—20°. Fast farblose bis licht strohgelbe Prismen oder Nadeln aus A., F. 236°; l. in W. ca. 1 : 1300; zl. in h. Anilin, sonst wl.; wird an Luft und Licht unansehnlich. — *p,p'-Diaminodesoxybenzoin*,  $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ . Beim Erwärmen des Diaminotolans mit verd. SS., z. B. HCl. Gelbe Nadeln aus W., dicke, körnige Krystalle aus A., F. 145°. Gibt mit Nitrit die Verb.  $Cl \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C( : N \cdot OH ) \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot Cl$ . — p,p'-Diaminotolan gibt wesentlich gelbere, bezw. röttere substantive Azofarbstoffe als Diaminostilben. p,p'-Diaminodesoxybenzoin liefert nur Wollfarbstoffe. — Zum Nachweis des Diaminostilbens in dem Diaminotolan erwärmt man die Basen mit verd. HCl auf dem Wasserbade, entfernt das Diaminodesoxybenzoin durch Kochen mit W.

und identifiziert das zurückbleibende Diaminostilben durch F. etc. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3598—601. 22/11. [3/11.] 1913. Biebrich a. Rh. Pharmaz. Lab. KALLE & Co., A.-G.) SCHMIDT.

P. Pfeiffer und E. Kramer, *Zur Kenntnis der Nitrotolane*. (Vgl. auch das vorhergehende Ref.) Das bei der Einw. von Natronkalk auf *p,p'*-Dinitrostilbenbromid entstehende Prod. ist nicht, wie ELBS und BAUER annehmen, *p,p'*-Dinitrotolan, sondern *p,p'*-Dinitrostilben. Die gleiche Verb. liegt in dem bei der Einw. von Pyridin auf Dinitrostilbenbromid entstehenden Prod. vor, das von RUGGLI (LIEBIGS Ann. 399. 180; C. 1913. I. 1591) irrtümlich als *p,p'*-Dinitrotolan angesprochen worden ist. Das von RUGGLI beschriebene *p,p'*-Diaminotolan ist daher *p,p'*-Diaminostilben. Das wirkliche *p,p'*-Dinitrotolan wird aus Dinitrostilbenchlorid erhalten, indem man auf dasselbe alkoh. KOH einwirken läßt oder es mittels Pyridin in das Dinitrochlorstilben überführt und letzteres mit Natronkalk behandelt. — Es wird darauf hingewiesen, daß das Verhalten des *p,p'*-Dinitrostilbenchlorids und des *p,p'*-Dinitrostilbenbromids gegen Pyridin, ein weiteres Beispiel für die von PFEIFFER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1810; C. 1912. II. 601) gemachte Beobachtung ist, daß korrespondierende Äthylenchloride u. -bromide sich gegen ein u. dasselbe Reagens ganz verschiedenartig verhalten können.

*p,p'*-Dinitrostilbenchlorid,  $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CHCl \cdot CHCl \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . Aus *p,p'*-Dinitrostilben und Cl in Chlf. im Sonnenlicht. Gelbstichige Krystalle aus Eg., F. 302°; wl. in h. Bzl., Eg. u. Chlf. — *p,p'*-Dinitro- $\mu$ -chlorstilben,  $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : CCl \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . Beim Erhitzen des Dinitrostilbenchlorids mit Pyridin auf 170—180° im Rohr. Gelbe Blättchen aus A., F. 144°; ll. in Bzl., l. in A., swl. in Lg. — *p,p'*-Dinitrotolan,  $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C : C \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . Beim Kochen des Dinitrostilbenchlorids mit alkoh. KOH oder beim Erhitzen des Dinitrochlorstilbens mit Natronkalk auf 170 bis 180°. Gelbstichige Nadeln aus A., F. 210°; l. in sd. A. und Eg., swl. in Ä.; l. in konz.  $H_2SO_4$  mit gelber Farbe. Entfärbt  $KMnO_4$  in Pyridin. Wird durch das Sonnenlicht nicht verändert. — *p,p'*-Dinitrotolanbromid,  $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CBr : CBr \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . Aus Dinitrotolan und Br in Ä. Prismatische, gelbstichige Krystalle aus Chlf. oder Eg., F. 244°; ll. in h. Chlf. und w. Bzl., wl. in Eg. Wird durch Pyridin nicht verändert.  $KMnO_4$  in Pyridin wird nicht entfärbt. — *p,p'*-Dinitrostilbenbromid,  $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . Aus *p,p'*-Dinitrostilben in Eg. mittels Br. Krystalle aus Aceton, F. 286—288° (der F. bezieht sich auf ein durch das Erhitzen weitgehend zersetztes Prod.). Gibt beim Kochen mit Pyridin oder beim Erhitzen mit Natronkalk auf 170—190° das *p,p'*-Dinitrostilben (F. 286°). — *o,p*-Dinitrotolan,  $C_6H_5 \cdot C : C \cdot C_6H_4(NO_2)_2$ . Aus dem früher beschriebenen *o,p*-Dinitro- $\mu$ -bromstilben mittels Soda in wss.-alkoh. Lsg. Gelbe, prismatische Nadeln aus Eg., F. 112—112,5°; ll. in Pyridin, Chlf., Bzl., h. Eg., h. A.; l. in konz.  $H_2SO_4$  mit blauvioletter Farbe. Färbt sich am Licht allmählich orange bis rot. Die gelbe Pyridinlsg. färbt sich am Sonnenlicht orangerot unter B. des Nitrophenylisatogens (s. nebenst. Formel); rubinrote Blättchen, F. 205—206°. — *o,p*-Dinitrotolanbromid,  $C_6H_5 \cdot CBr : CBr \cdot C_6H_4(NO_2)_2$ . Aus dem Dinitrotolan und Br in Ä. Fast farblose, prismatische Nadeln aus A., F. 141—142°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3655—62. 22/11. [4/11.] 1913. Zürich. Chem Univ.-Lab.) SCHMIDT.



Hans v. Liebig, *Erwiderung*. Der Vf. weist die Angriffe KEHRMANN'S (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3028; C. 1913. II. 1926) zurück. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3593—98. 22/11. [30/10.] 1913.) SCHMIDT.

Julius Stoklasa, Johann Šebor und Emanuel Senft, *Beitrag zur Kenntnis der Zusammensetzung des Chlorophylls*. Die Resultate ihrer Unterss., über welche zum Teil schon früher (vgl. u. a. C. 1909. I. 1096) referiert worden ist, fassen Vf. wie folgt zusammen: Der Phosphor dient nicht nur zur B. des Cytoplasmas und Caryoplasmas, sondern auch zum Aufbau des Chlorophylls in der chlorophyllhaltigen Zelle. Bei dem Aufbau des Chlorophylls in der Pflanzenzelle ist dem P eine hochwichtige Rolle zugewiesen. Das Chlorophyll besteht aus 3 verschiedenen Arten von Verb.: 1. dem Phäophorbin und dessen Metallverb., wie von WILLSTÄTTER und seinen Mitarbeitern festgestellt wurde, dieselben sind in A. und Ä., nicht in PAe., 1.; 2. dem Phäophytin und den Phäophytiden, die in Ä. fast unl., in A. und Ä., nicht in PAe., 1. sind; 3. den *Chlorolecithinen* oder *Phäophorbinphosphatiden*. Das sind Verb. von Phäophorbin oder Phäophorbin mit Phosphorglycerin, wie HOPPE-SEYLER, GAUTIER und STOKLASA angenommen haben. Dieselben sind ebenso wie deren Metallverb. in allen drei Lösungsmitteln l. Vielleicht kommen auch Phäophytinglyceridester, ohne Phosphorsäuregehalt, Chlorophyllane vor. Die Phosphorsäure ist an Glyceridester von ungesättigten SS. oder Oxysäuren gebunden. Im Frühjahr und Sommer bilden sich die ungesättigten SS. Daneben verläuft eine Oxydation zu Oxysäuren, die auch am Präparate, sowie an den aus demselben gewonnenen SS. weiter fortschreitet. Dabei spielt wahrscheinlich das Phäophorbin die Rolle eines Katalysators, und zwar im Sonnenlicht eines im Sinne der Reduktion, im Dunklen im Sinne einer Oxydation.

Die Metallverb. enthalten vorwiegend Mg, doch ist auch Ca und K zugegen. Das Mg muß man als treuen Begleiter des Phosphors bei dem Bau und Betriebsstoffwechsel der Pflanzen ansehen. Es wurde eine Methode ausgearbeitet, welche die annähernde Best. des Phäophorbins neben Phytol ermöglicht und eine teilweise Isolation der SS. zuläßt.

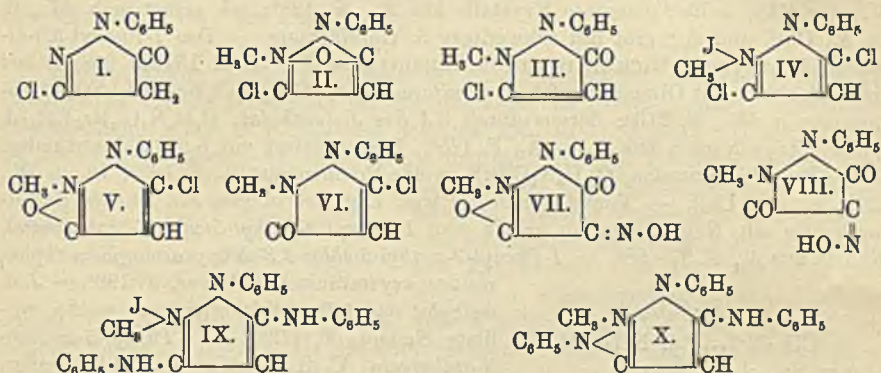
Die Farbenänderung des Blattes im Herbste ist auf hydrolytische Spaltung des Chlorophylls und Entstehung von Phäophytin und Phosphatiden zurückzuführen; diese Stoffe, selbst bräunlich gefärbt, lassen die gelbe und rote Farbe des Xanthophylls und der Carotene zur Geltung kommen. Die farblosen Lecithine, Cholin-derivate, sind nicht mit dem Chlorophyll in Bindung, sondern kommen nur zugemischt vor. Vielleicht stehen dieselben in genetischem Zusammenhang mit den Chlorolecithinen. Die Unterss. der Vf. bzgl. des chemischen Charakters des Chlorophylls werden fortgesetzt, wobei es sich hauptsächlich darum handelt, größere Quantitäten von krystallinischem Chlorophyll von verschiedenartigen Pflanzen zu Vergleichszwecken zu gewinnen.

Die Angaben WILLSTÄTTERS über den Phosphorgehalt der Chlorophyllpräparate, die aus den Methylalkohol- und Acetonextrakten hergestellt worden sind, und betreffs welcher er nur Spuren von Phosphor gefunden haben will, können Vf. nicht bestätigen. Sie haben durch Verss. zu verschiedenen Zeiten konstatiert, daß die Chlorophyllpräparate wesentlich phosphorhaltig sind. (Bot. Zentralblatt 30. Abt. I. Heft 2. 167—235. Prag. Chem.-Physiolog. Vers.-Stat. a. d. K. K. Böhm. Techn. Hochschule. Sep. v. Vf.)  
PROSKAUER.

A. Michaelis und Ernst Kirstein, *Über 1-Phenyl-2-methyl-3- und -5-mono-chlorpyrazolone*. Das aus 1-Phenyl-3,5-pyrazolidon und Phosphoroxchlorid bei Wasserbadtemp. entstandene *1-Phenyl-3-chlor-5-pyrazolon* (I.) (vgl. MICHAELIS und ROEMER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 3003; C. 99. I. 197) liefert mit Dimethylsulfat einen dem Antipyrin analogen Körper (II. oder III.) als eine krystallinische, nicht giftige und nicht antipyretisch wirkende Verb. Das nach MICHAELIS und ROEMER aus 1-Phenyl-3,5-pyrazolidon und Phosphoroxchlorid bei 150° entstehende *1-Phenyl-3,5-dichlorpyrazol* liefert beim Erhitzen mit Dimethylsulfat ein Sulfat-



*methylat*, daraus durch KJ ein *Jodmethylat* (IV.), welches beim Erhitzen mit Silberoxyd + W. ein mit dem oben angeführten isomeres *1-Phenyl-2-methylchlorpyrazolon* (V. oder VI.) (unter Ersetzung des J- und eines Cl-Atoms durch O) liefert. Einw. von  $\text{HNO}_3$  auf eine Lsg. dieser beiden Pyrazolone in HCl, bezw.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ergab dieselbe *Verb.*  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_3\text{N}_3$  ( $\text{N} \cdot \text{OH}$ ) = VII oder VIII., unter Ersetzung des Cl-Atoms durch O und unter Eintritt einer Isonitrosogruppe. Einw. von Schwefelnatrium auf das oben angeführte *Jodmethylat* ergab die dem *1-Phenyl-2-methyl-5-chlor-2,3-pyrazolonon* entsprechende *Thioverb.*, während Anilin schon bei Wasserbadtemp. einen völlig chlorfreien Körper, indem beide Cl-Atome durch den Rest  $-\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  ersetzt wurden, lieferte. Das so entstandene jodwasserstoffsaurer Salz (IX.) gab mit Natronlauge eine halogenfreie Base, wahrscheinlich *1-Phenyl-5-anilinoanilopyrin* (X. oder XI.).

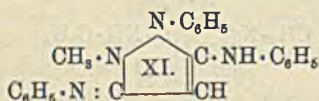


**Experimenteller Teil.** *1-Phenyl-2-methyl-3-chlor-2,5-pyrazolon*,  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{ON}_2\text{Cl}$  (II. oder III.), Nadeln oder monokline Zwillingkrystalle aus h. PAe., F.  $67^\circ$ ; ll. in Chlf., weniger l. in Ä., A. u. W., l. in h. Lg. im Verhältnis 1 : 30, swl. in k. Lg.; destilliert unzersetzt im luftverdünnten Raum; die wss. Lsg. wird durch  $\text{FeCl}_3$  rotbraun. — Salzsaurer Salz,  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{ON}_2\text{Cl} \cdot \text{HCl}$ , gelblichweiße Krystalle, F.  $177^\circ$ ; zerfließt an der Luft. —  $(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{ON}_2\text{Cl})_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , gelbrote Prismen, krystallisiert aus HCl-haltigem A., F.  $216^\circ$  unter Zers. —  $(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{ON}_2\text{Cl})_2\text{HAuCl}_4$ , hellgelbe Krystalle aus HCl-haltigem A., F.  $121^\circ$ . — *Pikrat*,  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{ON}_2\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$ , gelbe Nadeln aus h. W., F.  $130^\circ$ . — *1-Phenyl-2-methyl-4-isonitroso-3,5-pyrazolidon*,  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_3\text{N}_3$  (VII. oder VIII.), krystallisiert aus verd. A. mit 1 Mol. W., intensiv rote Nadeln, F. unscharf bei  $180^\circ$  unter Zers.; wl. in k. W., ll. in h. W., in A. und Ä., ll. in wss. Alkalien; wird beim Kochen mit starker HCl zers., die nunmehr farblose Lsg. reduziert FEHLINGSche Lsg. enthält also wahrscheinlich Hydroxylamin als Spaltungsprod. Bei der Reduktion mit Natriumhydrosulfitslg. in A. + Eg. in der Wärme entsteht *1-Phenyl-2-methyl-4-amino-3,5-pyrazolidon*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3$  (Formel analog VII., bezw. VIII., statt  $>\text{C} \cdot \text{N} \cdot \text{OH}$   $>\text{CH} \cdot \text{NH}_2$ ), weiße Blättchen aus h., hydrosulfithaltigem W., die sich leicht gelb färben, F.  $181^\circ$  unter Zers.; swl. in k. W. und in Ä., ll. in h. W. und in A.; ll. in SS. —  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3 \cdot 2\text{HCl}$ , weiße Blättchen, die sich an der Luft sehr rasch braun färben, leicht zersetzlich, zers. sich beim Erhitzen, ohne zu schm.

*1-Phenyl-2-methyl-3-chlor-4(?) -brom-2,5-pyrazolon*,  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{ON}_2\text{ClBr}$ , durch Bromieren von *1-Phenyl-2-methyl-3-chlor-2,5-pyrazolon* in Chlf., weiße Krystalle aus A., F.  $152^\circ$ ; ll. in A., Ä., Chlf., wl. in W. u. in Lg. — *1-Phenyl-2-methyl-3-chlor-4(?) -jod-2,5-pyrazolon*,  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{ON}_2\text{ClJ}$ , weiße Krystalle aus A., F.  $182^\circ$ . — *1-Phenyl-2-chlor-2-methyl-3,5-dichlorpyrazol*,  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{Cl}_3$  (analog IV.), neben *1-Phenyl-3,5-dichlor-*

pyrazol durch 2-stdg. Erwärmen von 1-Phenyl-2-methyl-3-chlor-2,5-pyrazolon mit  $\text{POCl}_3$  auf dem Wasserbade; krystallisiert mit 1 Mol. W., das bei  $98^\circ$  entweicht, wobei zugleich etwas Chlormethyl abgespalten wird; sintert bei  $110^\circ$ , schm. wasserfrei bei  $155\text{--}158^\circ$ ; ll. in W. und A. Durch Umsetzung mit KJ entsteht das *Jodmethylat des 1-Phenyl-3,5-dichlorpyrazols* (s. auch oben),  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{Cl}_2\text{J}$  (IV.), weiße Krystalle aus h. W. mit 2 Mol. W., wird bei  $100^\circ$  wasserfrei, F. (wasserfrei)  $166$  bis  $167^\circ$ ; zwl. in k. W., ll. in h. W. und in A. — *1-Phenyl-2-methyl-5-chlor-2,3-pyrazolon*,  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{ON}_2\text{Cl}$  (V. oder VI.), monokline Nadeln aus h. Lg., F.  $117^\circ$ ; ll. in W., A., Ä. und Chlf., swl. in k. Lg., leichter in h., Färbung mit  $\text{FeCl}_3$  braunrot. Mit Br in Chlf.-Lsg. entsteht *1-Phenyl-2-methyl-4-brom-5-chlor-2,3-pyrazolon*,  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{ON}_2\text{ClBr}$  (analog V.), Prismen aus A., F.  $112^\circ$ ; ll. in Chlf., zwl. in A.

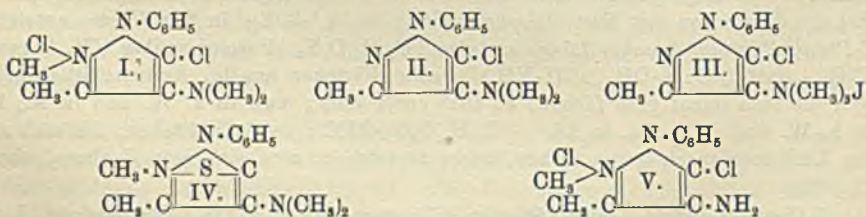
*1-Phenyl-2-methyl-5-chlor-2,3-thiopyrazolon*,  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{ClS}$  (Formel entsprechend V. oder VI.), weiße, glanzlose Krystalle aus A., F.  $123^\circ$ ; wl. selbst in h. W., ll. in Ä., Chlf. und A.; gibt mit schwefiger S. Gelbfärbung. — Das 1-Phenyl-3,5-dichlor-4-brompyrazol (MICHAELIS, SIMON, LIEBIGS Ann. 385. 55; C. 1912. I. 258), liefert beim Erhitzen mit Dimethylsulfat das *Sulfatmethylat*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl}_2\text{Br}\cdot(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ , Prismen aus h. W., F.  $210^\circ$ ; daraus durch KJ das *Jodmethylat*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl}_2\text{Br}\cdot\text{CH}_3\cdot\text{J}$ , weiße, filzige Nadeln aus A. + Ä., F.  $178^\circ$ . Dieses liefert mit Schwefelnatriumlg. das *4-Bromthiopyrazolon*,  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{ClBrS}$ , weiße Prismen aus A., F.  $185^\circ$ ; wl. in W., ll. in A., Ä., Chlf. — Versetzt man die wss. Lsg. des obigen Jod-, bezw. Sulfatmethylats mit Natronlauge so erhält man *1-Phenyl-2-methyl-5-chlor-4-brompyrazol*, Nadeln aus A., F.  $97\text{--}98^\circ$ . — *1-Phenyl-2-methyl-5-chlor-2,3-thiopyrazolonjodmethylat*,



weißes, krystallinisches Pulver, F.  $190^\circ$ . — *Jodmethylat des 4-Bromthiopyrazolons*, weiße, verfilzte Nadeln, F.  $173^\circ$ . — *1-Phenyl-5-anilino-3-anilopyrin*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_4$  (X. oder XI.), weißes, voluminöses, krystallinisches Pulver aus A. + W., F.  $190^\circ$ ; ll. in Chlf., A. und Ä., unl. in W.; besitzt ausgeprägt basischen Charakter. — *Jodhydrat*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_4\cdot\text{HJ}$  (IX.), weiße Nadeln aus h. W., F. gegen  $112^\circ$ . — *Chlorhydrat*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_4\cdot\text{HCl}$ , weiße Blättchen, F.  $145^\circ$ . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3603—11. 22/11. [5/11.] 1913. Rostock. Chem. Inst. der Univ.)

CZENSNY.

A. Michaelis und Bruno Stau, *Über Pyramidonchlorid und 4-Aminoantipyrinchlorid*. Die Rk. des Antipyrins mit Phosphoroxychlorid (MICHAELIS u. PASTERNAK, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 2398; C. 99. II. 753) wird auf das Pyramidon u. das 4-Aminoantipyrin ausgedehnt. — *Pyramidonchlorid*, *Chlormethylat des 1-Phenyl-3-methyl-4-dimethylamino-5-chlorpyrazols*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{Cl}_2$  (I.), aus Pyramidon und  $\text{POCl}_3$  bei  $135\text{--}140^\circ$ ; Tafeln aus Chlf. + PAe., F.  $102^\circ$ ; ll. in W., A., Chlf., Bzl., unl. in Ä. und PAe. — *Jodmethylat*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{ClJ}$  (Formel analog I.), weiße Krystalle

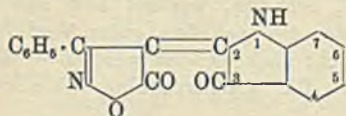


aus h. W., F.  $220^\circ$ ; ll. in h. W., A. u. Chlf.; verliert bei der Einw. von Schwefelnatrium, bezw. Natriumsulhydrat alles Halogen und bildet das entsprechende *Thiopyrin* IV. — Beim Erhitzen spaltet das Pyramidonchlorid leicht Chlormethyl ab, und es destilliert *1-Phenyl-3-methyl-4-dimethylamino-5-chlorpyrazol* über,  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{Cl}$

(II.), Reinigung über das HCl-Salz, farblose, dicke Fl., Kp.<sub>75</sub> 189—190° unter geringer Zers.; unl. in W., ll. in den organischen Lösungsmitteln, ll. in SS. unter Salz-bildung. — C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>N<sub>3</sub>Cl·HCl, monokline Tafeln aus A., F. 195° zu einer roten Fl.; ll. in W. und A., unl. in Ä. — 4-Jodmethylat, C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>ClJ (III.), Nadeln aus h. W., F. 169°; liefert beim Erhitzen mit NaSH in wss. Lsg. ein Gemisch von Methylmercaptan und 1-Phenyl-3-methyl-4-dimethylamino-5-chlorpyrazol.

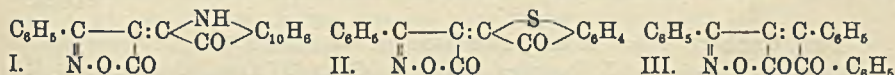
4-Aminoantipyrinchlorid, C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub> (V.). Da POCl<sub>3</sub> auf 4-Aminoantipyrin zu weitgehend einwirkt, wurde es in die 4-Benzalverb. (KNORR, LIEBIGS Ann. 293. 58) übergeführt und diese mit POCl<sub>3</sub> auf 135—145° erhitzt, beim Aufarbeiten wird der Benzalrest wieder abgespalten. Krystalle aus W., F. 201° unter Zers.; ll. in W. und A., wl. in Chlf., unl. in Ä. und Lg. — Jodmethylat, C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>ClJ (analog V.), Nadeln aus h. W. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3612—15. 22/11. [5/11.] 1913. Rostock. Chem. Inst. der Univ.) CZENSNY.

André Meyer, *Indigoide Derivate des Phenylisoxazolons*. Um den Einfluß der Substitution auf die Farbe und die Eigenschaften des Phenylisoxazol-2-indolindigos (nebenstehend) (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 1511; C. 1912. II. 260) kennen zu lernen, kondensierte Vf. substituierte Isatinchloride mit Phenylisoxazolonen nach



der Methode von FRIEDLÄNDER. — Phenylisoxazol-2-indol-5-bromindigo, C<sub>17</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Br, dunkelrotbraune Nadeln aus Eg., swl. in A. und Eg., leichter l. in Chlf., Essigester und Aceton. — Phenylisoxazol-2-indol-5,7-dibrom-

indigo, C<sub>17</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, kleine, flache, rote Krystalle oder Blättchen aus Eg., von hellerer Farbe u. leichter l., als die vorhergehende Verb., ist kein Küpenfarbstoff. — Phenylisoxazol-2-nitroindolindigo, C<sub>17</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, scharlachrote Nadeln aus Eg., F. 220° unter Zers., l. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit eosinroter Farbe. — Phenylisoxazol-2-naphthindol-β-indigo, C<sub>21</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> (I.), aus Phenylisoxazolonen und β-Naphthisatinchlorid, dunkelbraune, mkr. Nadeln aus Äthylbromid, unl. in den üblichen Lösungsmitteln, l. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit violettbrauner Farbe, bildet eine grünlichgelbe Küpe, färbt Baumwolle kaum an. — Phenylisoxazol-2-thionaphthenindigo, C<sub>17</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>NS (II.), aus Oxythionaphthen und Dibromphenylisoxazolonen in Ggw. von Eg. und Na-Acetat, scharlachrote Nadeln, gibt mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eine grünliche Färbung, mit SnCl<sub>4</sub> in



Benzollsg. einen dunkelroten Nd., ist heller gefärbt und in Chlf., Bzl. und Essigester leichter l., als der als Nebenprod. entstehende Thioindigo. Das Leukoderivat färbt in wenig satten Tönen. Derselbe Farbstoff entsteht auch aus Phenylisoxazolonen und Dibromketodihydrothionaphthen. — Phenylisoxazoldibenzylindigo, C<sub>25</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N (III.), aus Phenylisoxazolonen und Benzil in alkoh. Lsg. in Ggw. von Piperidin, hellgelbe Nadeln aus Eg., F. 208° unter Zers., wl. in A., leichter in Bzl., vereinigt sich mit Bzl. unter Entfärbung, addiert in Chloroformlsg. kein Brom, wird durch Phenylhydrazin gespalten. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 992—1000. 20/10.—5/11. 1913. Lab. von JUNGFLEISCH.) DÜSTERBEHN.

André Meyer, *Die Azofarbstoffe des Phenylisoxazolons*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 1033—39. 20/11. 1913. — C. 1913. II. 689.) DÜSTERBEHN.

Herm. Leuchs und Georg Schwaebel, *Über einige nichtsaure Produkte der Strchninoxydation (Über Strchnosalkaloide XVIII)*. (XVII. vgl. LEUCHT, WUTKE,

Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3686; C. 1913. I. 544.) Die Oxydation des Strychnins mit  $\text{KMnO}_4$  in Aceton hat neben den bisher gelieferten sauren Verb., der Dihydrostrychninon- u. Strychninonsäure, drei weitere krystallinische Prodd. auffinden lassen, welche kaum mehr sauren Charakter oder basischen zeigen. Die Oxydation wird nunmehr so ausgeführt, daß das Strychnin in Chloroformlsg., nicht als Pulver, zugefügt wird. Die Isolierung der im Braunseinnd. befindlichen Prodd. wurde in zweierlei Weise vorgenommen. Beim ersten Verf. wurden sie wie früher aus dem Schlamm mit W. ausgelaugt, dann wurde mit  $\text{HCl}$  versetzt, mit  $\text{Chlf.}$  ausgeschüttelt u. die Chloroformschicht mit Kaliumbicarbonatlsg. behandelt und diese angesäuert; die im  $\text{Chlf.}$  verbliebenen Verb. ließen sich durch Auskochen mit  $\text{Bzl.}$  in einen darin l. amorphen u. in einen unl. krystallinischen scheiden. Letzterer ist eine *Verbindung*  $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2$ , von so schwach saurer Natur, daß sie sich zwar noch im Überschuß von Laugen, nicht aber von  $\text{NH}_3$  l. Die amorphe Substanz lieferte, mit Methylalkohol u.  $\text{HCl}$  behandelt, ein krystallisiertes Prod., ein *Salz*  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}_2, \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$ , welches auch ein Chlormethylat,  $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}_2, \text{CH}_3\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$ , sein kann. — Die zweite Art der Verarbeitung des Manganschlammes bestand darin, ihn in schwefliger S. zu lösen u. dann die vom Harz getrennten organischen Prodd. mit  $\text{Chlf.}$  zu behandeln wie beim ersten Verf.; hierbei wurde sofort ein in Bicarbonat u. in  $\text{Chlf.}$  swl. krystallisiertes Prod., eine *Verb.*  $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{N}_2$  erhalten, welches sich nur in warmen Laugen, offenbar unter Veränderung löste; die nach dem ersten Verf. isolierte Verb.  $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2$  konnte hier überhaupt nicht nachgewiesen werden. — Die drei neuen Prodd. zeigten sämtlich die OTTOSCHE Rk. des Strychnins, leiten sich also zweifellos von diesem ab.

*Verb.*  $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2$ ; bitter schmeckende, domatische Prismen (aus h. A.); bräunt sich von  $290^\circ$  an und schm. gegen  $320^\circ$  unter Zers.; ll. in h. Eg., l. in 350 Volumteilen A. und Methylalkohol, in 550 Tln. k. W., wl. in h. Essigester u.  $\text{Bzl.}$ , l. in konz.  $\text{HCl}$ . — *Verb.*  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$ ; fünf- oder vierseitige, an der Luft rosafarben werdende Blättchen (aus 400 Tln. h. A.); färbt sich von  $270^\circ$  in braun und schm. bei  $296\text{--}300^\circ$  unter Zers.; rechtwinklige, bitter schmeckende Tafeln (aus W. oder konz.  $\text{HCl}$ ). — *Verb.*  $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{N}_2$ ; bitter schmeckende, feine, vierseitige Blättchen (aus 150 Raumteilen A.); F.  $252\text{--}255^\circ$  unter Gasentw.; zll. in Eg.; unl. in verd. Mineralsäuren, ll. in h., verd. Alkalilaugen mit gelber Farbe. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3693—99. 22/11. [8/11.] 1913. Chem. Inst. Univ. Berlin.)

BLOCH.

Paul Gaubert, *Neuer Beitrag zum Studium an Sphärolithen (Polymorphismus des Codeins, Thebains und Narcotins)*. Zu dem C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1161; C. 1913. I. 2142 Ausgeführten sei hinzugefügt, daß nach den Beobachtungen des Vfs. Sphärolithe mit schraubenartig gedrehten Fasern nicht nur bei der Abkühlung geschmolzener Stoffe, sondern auch durch sehr langsame Krystallisation glasartiger Substanzen und durch Verdunsten von Lsgg. erhalten werden können. Als Beispiele für die aus dem überschmolzenen Zustande glasartig erstarrenden, aber nach erneutem Kochen rasch krystallisierenden u. Sphärolithen mit schraubenförmiger Einrollung liefernden Substanzen werden Codein, Thebain, Narkotin, Opiansäure, Conchinin u. Papaverin genannt, während ähnliche Sphärolithe beim Verdunsten der Lsgg. von Phthalsäurehydrat, linksdrehender Apfelsäure und Thioharnstoff erhalten werden. (Bull. Soc. franc. Minéral. 36. 45—64. Febr.-März 1913.)

ETZOLD.

A. Hantzsch, *Bemerkungen über Methylphenazoniumjodid*. Der Vf. sieht sich durch eine Bemerkung KEHRMANN'S (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2820; C. 1913. II. 1589) veranlaßt, seine bereits früher mitgeteilte Auffassung über die Konstitution des dunkelgrünen Methylphenazoniumjodids (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1925;

C. 1913. II. 515) nochmals kurz zu besprechen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3588 bis 3589. 22/11. [22/10.] 1913.)

SCHMIDT.

## Physiologische Chemie.

M. Samec und F. von Hoefft, *Studien über Pflanzenkolloide. III. Entaschungs- und Lösungsvorgänge bei Stärke*. Das Verhalten der Stärkelsg. beim Altern, sowie gegen SS. und Basen ist sehr wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß das Stärkekorn ein amylophosphorsaures Salz enthält (SAMEC, Kolloidchem. Beihefte 4. 132; C. 1913. I. 632). Um die Bindung der Phosphorsäure an den organischen Komplex u. den beim Altern erfolgenden Spaltungsprozeß aufzuklären, sollten nun zunächst die Beziehungen zwischen der inneren Reibung von Stärkelsgg., sowie deren Veränderung durch SS. und Basen einerseits und der Aschenmenge andererseits aufgedeckt werden; die diesbezüglichen Verss. ergaben, daß die 3 Vorgänge, Altern, Lsg. und Entaschung, Ausdrücke einer u. derselben Veränderung der Stärkesubstanz sind. — Bei der Entaschung von Stärkekörnern mittels verd. HCl nach WOLFF und FERNBACH (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1403; C. 1905. II. 121) oder durch wiederholtes Koagulieren von Stärkelsgg. beim Ausfrieren nach MALFITANO und MOSCHKOFF (C. r. d. l'Acad. des sciences 151. 817; C. 1911. I. 17) büßt die Stärke vor allem an ihrer Viscosität ein und verliert gleichzeitig ihre Reaktionsfähigkeit gegen SS. und Basen; je weiter sich das Prod. vom Anfangsstadium bereits entfernt hat, um so geringer ist auch die Tendenz zur zeitlichen Viscositätsabnahme. Ganz analog wie die Säureempfindlichkeit mit zunehmender Intensität der Entaschung abnimmt, sinkt sie auch in verschiedenen lange gealterten Stärkelsgg. Da letztere alle Aschenbestandteile des nativen Stärkekorns enthalten, ist anzunehmen, daß den physikochemischen Zustand der Stärke nicht die bloße Ggw. dieser Elektrolyte, sondern eine besondere Art ihrer Verkettung bestimmt, die sowohl durch Entaschungsverss., als auch spontan beim Altern gestört wird. — Bei der Einw. von Basen auf native Stärke steigt zunächst die innere Reibung, nimmt dann ab, um in Laugenkonzentrationen über  $1 \cdot 10^{-3}$ -n. wieder sehr stark anzuwachsen. Bei der mit HCl vorbehandelten Stärke ist das 1. Maximum nicht zu finden, das Minimum wandert in niedrigere Laugenkonzentrationen ( $1 \cdot 10^{-4}$ -n. bei WOLFF-FERNBACHScher Stärke). Die MALFITANOSche Stärke endlich zeigt ihre Rk. mit Basen erst bei einer Konzentration von  $1 \cdot 10^{-2}$ -n. Beim Altern einer nativen Stärkelsg. verliert sich wieder zuerst das in niedrigen Konzentrationen auftretende Maximum der Laugenwrkg., das Minimum verflacht sich, und nach 72-tägigem Altern bringt erst eine  $\frac{1}{100}$ -n. Lauge eine Veränderung der inneren Reibung hervor. Die Entfernung von Elektrolyten aus der nativen Stärke hat demnach nicht die Bedeutung einer Reinigung, sondern die einer mitgehenden Denaturierung, so daß entaschte Stärke nicht imstande ist, ein Bild der Reaktionsfähigkeit der ursprünglichen Substanz zu liefern.

Die hohe Empfindlichkeit des unveränderten Stärkekolloids macht es wahrscheinlich, daß die Stärkehandelspräparate nicht mehr mit dem nativen Prod. identisch sind; die Vff. versuchten deshalb, reinste Kartoffelstärke durch möglichst schonende Operationen zu gewinnen. Sorgfältig gewaschene u. geschälte Kartoffeln wurden unter destilliertem Wasser zerrieben, das Mehl unter W. durch Tücher gepreßt, das „Filtrat“ durch Dekantieren weiß gewaschen und durch Schlämmen fraktioniert; für die Unterss. wurde die Mittelfraktion, ein weißes, stickstoffreies, aus ziemlich gleichgroßen Stärkekörnern bestehendes, von Bruchstücken des Zellmaterials freies Pulver, verwendet; Wassergehalt 20,6% des lufttrockenen Materiales, Aschengehalt 0,157% der Trockensubstanz. — Diese vor Berührung mit

Elektrolyten sorgfältig geschützte Stärke liefert bei vollkommen identischer Behandlung wesentlich beweglichere Lsgg. als die Handelsstärke; die Säureempfindlichkeit ist sehr gering, in der Laugenwrkg. vermißt man den komplizierten Gang der Reibungskurve. Durch 1-stdg. Berührung mit Wiener Hochquelleitungswasser stieg aber die Zähigkeit der Lsgg., sowie die Intensität der Beeinflussung durch SS. und Basen bedeutend an. Im entgegengesetzten Sinne verschoben sich die Eigenschaften der selbstbereiteten Stärke bei Vorbehandlung mit HCl, doch ist die Veränderung nur gering. — Die technische Gewinnung der Stärke bewirkt demnach, so schonend sie auch betrieben wird, eine entschiedene Veränderung des Naturprod.; auf Kosten der basischen Bestandteile des Waschwassers wächst der Aschengehalt der Stärkekörner, u. ihr physikochemischer Charakter verschiebt sich in der Richtung gegen die Alkalistärke. Am meisten nähert sich eine vorsichtig mit HCl vorbehandelte Stärke der wirklich unverändert nativen.

Unter gleichen Bedingungen ist die elektrische Leitfähigkeit der Lsg. einer nach WOLFF und FERNBACH entaschten Stärke größer als die der unveränderten Handelsstärke; dies erklärt sich dadurch, daß das basenärmere Stärkekorn während des Überganges in die Lsg. mehr von seinem restlichen Elektrolytgehalt verliert als das basenreichere Handelstärkekorn. Der durch die Viscositätsabnahme und Leitfähigkeitszunahme gekennzeichnete Prozeß setzt bereits während der Bereitung der Stärkelsg. ein, und das „Altern“ ist nicht eine Umkehrung, sondern eine Fortsetzung des Lösungsvorganges. — Mit zunehmender Dauer des Erhitzens nimmt die Viscosität der Stärkelsg. ab, während die Leitfähigkeit und die Wasserstoffionenkonzentration symbat zunimmt. Wie beim fortschreitenden Entaschen oder Altern wird auch bei verschieden langem Erhitzen hohe innere Reibung von einer großen Säure- und Basenempfindlichkeit begleitet, die mit abnehmender Viscosität der Stärkelsg. sinkt. Die Eigenschaften verschieden lange erhitzter Stärkelsg. schließen sich durchweg an die der verschieden lange bei 25° gealterten sehr nahe an. Die Veränderung vollzieht sich um so rascher, je höher die Temp. ist; 1-stdg. Erhitzen auf 150° bringt bei der nativen Stärke den gleichen Effekt hervor wie 4—6-stdg. Erhitzen auf 120°. Bei der WOLFF-FERNBACHSchen Stärke verläuft der Zersetzungsprozeß bei höherer Temp. noch bedeutend rascher.

Weitere Vers. haben die physiko-chemische Charakterisierung des durch die Viscositätsabnahme gekennzeichneten Zustandes zum Gegenstand. — Bei gleichbleibender Temp. wird in gleichen Zeiten bei verschiedenen konz. Lsgg. ein gleicher Bruchteil der Anfangsreibung vernichtet. Symbat mit der Viscositätsabnahme steigt die elektrische Leitfähigkeit, sinkt die Alkohol-fällbarkeit u. die elektrisch überführbare Menge. Der osmotische Druck sinkt dabei nur wenig, während die optische Drehung ein wenig steigt. Die titrierbare Säure nimmt zu. — Das Stärkekorn gibt bei gewöhnlicher Temp. fast keine Elektrolyte an W. ab, ob zwar das System Stärkekorn-Wasser auch bei niedriger Temp. keinen absolut ruhenden Gleichgewichtszustand repräsentiert. Die Elektrolytabgabe setzt erst im Quellungspunkt mit größerer Schnelligkeit ein; symbat damit ändert sich sprungweise das Aufnahmevermögen der Stärkekörner für Wasser.

Die Eigenschaften des Stärke-Elektrolytkomplexes lassen sich am besten mit der Annahme einer esterartigen Bindung vereinen, und zwar wäre dann die Gruppierung einer Monoamylophosphorsäure,  $R \cdot CH_2O \cdot PO(OH)_2$ , die wahrscheinlichste. Nimmt man für die Stärke ein Mol.-Gew. von 10000 an (im Anschluß an H. FRIEDENTHAL), so berechnet sich aus der Aschenmenge, daß ca.  $\frac{1}{6}$  der im Stärkekorn enthaltenen Stoffe als Amylophosphorsäure vorhanden sind, eine Schätzung, die mit der von MAQUENNE und ROUX angenommenen Amylopektinmenge übereinstimmt. Die Amylophosphorsäure stimmt in ihren Hauptmerkmalen — hohe innere Reibung, bezw. „schleimiger“ Charakter, Reaktionsfähigkeit mit SS.

u. Basen, Charakter als elektronegatives Kolloid, violette Färbung mit Jod — mit dem von GRUZEWSKA (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 359; C. 1909. II. 999) dargestellten *Amylopektin* überein; aus diesem Grunde übernehmen die Vff. diese Bezeichnung für ihren Stärkephosphorsäureester. — Die bei der Koagulation ausfallende  $\alpha$ -Amylose (A. MEYER, Mon., Jena 1895) entsteht wahrscheinlich während des Zerfalles der Amylophosphorsäure; A. MEYERS  $\beta$ -Amylose wäre dann ein Sammelname für die niedrigen Glieder der Amylosenreihe.

Das native Stärke Korn enthält eine bestimmte Menge eines amylophosphorsäuren Salzes, vermutlich auch freie Amylophosphorsäure, deren Menge von Korn zu Korn wechseln und wohl auch unter verschiedenen Vegetationsbedingungen u. klimatischen Verhältnissen schwanken kann. Bei der technischen Gewinnung der Stärke durch Schlämmen mit nichtdestilliertem W. wird die Amylophosphorsäure partiell neutralisiert unter B. von primären und sekundären Amylophosphaten, außerdem kann innerhalb des Stärkekornes eine Fällung von wl. sekundären und tertiären Phosphaten erfolgen. Eine andauernde Dialyse der Stärkekörner gegen destilliertes W. kann höchstens einen Teil der letzteren entfernen, ohne die sonstige Zus. wesentlich zu verändern. Die Vorbehandlung mit HCl bringt event. vorhandene unl. Salze in Lsg. und macht die Amylophosphorsäure frei, bezw. bedingt die B. primärer Amylophosphate. Die nun erzeugte eigene saure Rk. beschleunigt außerordentlich die Zerstörung der S. beim Lösen, so daß die Lsg. der WOLFF-FERNBACHSchen Stärke bald ganz frei von Amylopektin ist. Die geringe Beständigkeit der freien S. verursacht es, daß die mit HCl vorbehandelte Stärke allmählich von selbst den Charakter der l. Stärke annimmt. Eine solche autolytische Zers. spielt sich auch in der nativen (nicht Handels-) Stärke und wohl auch in Kartoffelknollen ab. — An den Alterungsprozeß sind zunächst das lyophile und lösungstabile Amylophosphat und die zum Teil wl. Amylosen beteiligt. Letztere werden nach GRUZEWSKA abgeschieden und reißen das Amylopektin fast gänzlich aus der Lsg. mit; außerdem aber wird beim Altern das Amylopektin verseift und liefert höchstwahrscheinlich wl. Amylosen, die als Keim zur Abscheidung anderer Amylosen dienen können. Die zwei Prozesse zeigen in bezug auf die Abhängigkeit von der Temp. und Konzentration vielfach scharfe Antagonismen. Die Zerfallsgeschwindigkeit des Amylopektins steigt mit der Temp., weshalb bei höherer Temp. die innere Reibung rascher abnimmt als bei niedriger; umgekehrt sinkt mit abnehmender Temp. die Lösungsstabilität der Amylosen, es tritt partielle Abscheidung der gel. Substanzen (Amylose + Amylopektin) ein, der Gehalt des Amylopektins in der Lsg. sinkt und damit die innere Reibung. Steigert man die Konzentration der Lsg., so vermehrt man einerseits die Tendenz der Amylosen zur Flokkung, andererseits aber auch die Schutzwrkg. des Amylophosphats. — Die im Stärkekleister vorhandene Amylophosphorsäure kompliziert auch den Verlauf des diastatischen Stärkeabbaues insofern, als erst nach ihrer Zerstörung der zur Verzuckerung der Stärke führende Eingriff erfolgen dürfte. (Kolloidchem. Beihefte 5. 141—210. 20/9. [3/7.] 1913. Wien. Physikal.-chem. Abt. d. biolog. Vers.-Anst.)

HÖHN.

Gabriel Bertrand und A. Compton, *Über die Gegenwart eines neuen Enzyms, der Salicinase, in den Mandeln.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 360; C. 1911. II. 1042.) Zu jedem Vers. wurden 209 mg Salicin u. 20 ccm. W. verwendet. Bei 2-stünd. Verss. wurden 8 mg, bei 15-stünd. Verss. 1,3 mg Enzym zur Einw. gebracht. Die Hydrolyse des Salicins durch das von den Vff. benutzte Enzymgemisch der Mandeln verlief am günstigsten bei annähernd 52,5° für 2-stünd. und bei 42,5° für 15-stünd. Verss. Das Reaktionsoptimum entsprach etwa der Rk. der wss. Enzymlg., genau 0,375 ccm  $\frac{1}{100}$ -n.  $H_2SO_4$  bei 2-stünd., bezw. 0,06 ccm dieser S., bei 15-stünd. Verss. — Diese beiden Optima deuten auf die Ggw. eines für das

Salicin spezifischen Enzyms, der Salicinase, in den Mandeln hin. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 797—99. [3/11.\*] 1913.)  
DÜSTERBEHN.

**Alexandre Hébert**, *Zusammensetzung der fetten Samen zweier Symphoniaarten von Ost-Madagaskar*. Es handelt sich um die Samen von *Symphonia laevis* (I.) und *Symphonia Louveli* (II.); ersteren wurden durch Bzn. 35,2, letzteren 40,0% fettes Öl entzogen. Die Analyse der Ölkuchen ergab folgendes: Asche 5,50, 4,50, N-Substanz 8,73, 10,50, reduzierende Zucker 9,06, 4,43, nicht reduzierende Zucker 0,91, 1,27, Gerbstoff, SS. etc. 2,62, 4,85, Cellulose 32,00, 27,65, hydrolysierbares Gummi, Xylan 26,18, 28,80, Vasculose 15,00, 18,00%. Stärke fehlt. Die dunkelgelben, trüben Öle zeigten folgende Konstanten: D.<sup>20</sup> 0,872, 0,879, F. 15—16°, SZ. 8,4, VZ. 189, REICHERT'sche Zahl 1,65, HEHNER'sche Zahl 94,3, 94,1, Jodzahl 66,7, 67,6, F. der Fettsäuren 42,5, 43°. Die Fettsäuren bestanden zu 40, bzw. 35% aus gesättigten und zu 60, bzw. 65% aus ungesättigten SS. Die ungesättigten SS. bestanden in der Hauptsache aus Ölsäure, die gesättigten aus *Margarin*-, *Arachis*-, *Caprin*- und *Laurinsäure*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 1039—42. 20/11. 1913.)  
DÜSTERBEHN.

**Ludwig Pincussohn und Hellmuth Petow**, *Untersuchungen über die fermentativen Eigenschaften des Blutes*. II. *Weitere Untersuchungen über peptolytische Fermente*. (Vgl. Biochem. Ztschr. 61. 107; C. 1913. II. 62.) Mit Hilfe der optischen Methode konnte gezeigt werden, daß die normalen Sera von Hund, Katze, Pferd, Mensch nur die Peptone aus ihren eigenen Organen verdauen. Einzig das Meerschweinchenserum ist auch gegenüber artfremden Peptonen wirksam. Auch Artverwandtschaften finden in dem peptolytischen Verhalten der Sera Ausdruck. So verdaut z. B. Hundeserum auch das Pepton aus Fuchsmuskel und Fuchsserum das Pepton aus Hundemuskel. (Biochem. Ztschr. 56. 319—29. 23/10. [22/9.] 1913. Berlin. II. med. Univ.-Klinik.)  
RIESSER.

**C. Gessard**, *Salze bei der Blutkoagulation*. Die Wrkg. der Salze auf die Koagulation des Plasmas läßt sich in 3 Phasen einteilen. In der 1. Phase erfolgt Koagulation des Plasmas durch einfache Verdünnung, in der 2. ist Zusatz von CaCl<sub>2</sub> nötig, um Koagulation hervorzurufen, in der 3. erfolgt diese nur nach Zusatz von Serum. Diese verschiedenen Zustandsformen des Plasmas lassen sich am besten durch Zusatz von MgCl<sub>2</sub> oder MgSO<sub>4</sub> erzielen, welche mit steigender Konzentration oder mit steigender Einwirkungsdauer das Plasma von der Phase 1 zur Phase 3 überführen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 799—802. [3/11.\*] 1913.)  
GUGGENHEIM.

**Fred Vlès**, *Über die Absorption der sichtbaren Strahlen durch das Blut der Seepolypen*. Spektrophotometrische Unterss. des gesamten und des zentrifugierten Polypenblutes führte zur Feststellung, daß die Farbe des natürlichen Polypenblutes die Resultante zweier unabhängiger physikalischer Phänomene bildet, eines vom *Oxyhämocyanin* abhängigen Absorptionsphänomens und eines Diffusionsphänomens, welches durch den physikalischen Zustand des Blutes bedingt ist, und das sich namentlich an den vom Pigment nicht absorbierten Strahlen äußert. Als praktische Konsequenz dieser Beobachtungen ergibt sich, daß die spektrophotometrische *Best. des Oxyhämocyanins* im Gesamtblut sich namentlich auf die langwelligeren Farben (600 u. 650  $\mu\mu$ ) gründen muß. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 802—4. [3/11.\*] 1913.)  
GUGGENHEIM.

**Peter Rona und Paul György**, *Beitrag zur Frage der Ionenverteilung im Blutserum*. Durch Ultrafiltration von CO<sub>2</sub>-Seren, dann durch Dialyse von mit HCl



versetzten Seren konnten die Angaben früherer Autoren (ZUNTZ, HAMBURGER) über die Existenz des „nichtdiffusiblen“ Natriums“ bestätigt werden. Die Menge desselben beträgt ca. 10–15% der Gesamtmenge des Na des Serums. An der Hand der experimentellen Befunde konnte auch auf die Rolle der Carbaminoproteine bei der Na-Verschiebung unter der Einw. der  $\text{CO}_2$  hingewiesen werden. — Ferner wurde gefunden, daß bei der Dialyse des angesäuerten Serums von einer bestimmten H-Ionenkonzentration an (etwa  $10^{-5}$ ) aufwärts die Chlorverteilung innerhalb und außerhalb der Dialysiermembran sich so verhält, daß eine höhere Cl-Konzentration innen mit einer niedrigeren außen im Gleichgewicht steht, während unterhalb dieser H-Konzentration die Verteilung gerade umgekehrt ist. Bei der Erklärung dieser Tatsache versuchten die Vff., die von DONNAN entwickelten Überlegungen in Betracht zu ziehen. Es konnte gezeigt werden, daß diese in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden stehen. (Biochem. Ztschr. 56. 416–38. 5/11. [23/9.] 1913. Berlin. Biochem. Lab. des Krankenhauses am Urban.)

RONA.

Kurt Schern, *Beiträge zur praktischen Verwertung der Anaphylaxie*. Obgleich Schweine nicht anaphylaktisch gemacht werden konnten, hat sich das amerikanische *Schweineschmalz* mit Hilfe der Anaphylaxie seiner Provenienz nach bestimmen lassen. Die geringe Menge Blut, welche beim Stich der Stomoxys von einem zum anderen Tier übertragen wird, hat Meerschweinchen nicht sensibilisiert. Nach Behandlung von Meerschweinchen mit Stomoxys- und Stubenfliegenextrakt ist Anaphylaxie bei der Prüfungsinjektion der Versuchstiere beobachtet worden. Passive Anaphylaxie gegen Hydatidenflüssigkeit haben Vff. erzeugen können. Die Verwendung der passiven Anaphylaxie zu diagnostischen Zwecken bei Leberegel-, Echinokokken- u. Trypanosomenkrankheiten führte nicht zu dem gewünschten Ziel. Meerschweine haben sich gegen Trypanosomenweiß aktiv anaphylaktisieren lassen. (Arch. f. Hyg. 81. 65–79. [30/6. 1913.] Java.)

PROSKAUER.

H. Dold und K. Aoki, *Beiträge zur Anaphylaxie*. Wenn man bei Organen, die in A. aufbewahrt waren, ihre Herkunft mit Hilfe der anaphylaktischen Rk. bestimmen will, so empfiehlt es sich, die Meerschweinchen nicht mit wss. Extrakten, sondern mit Aufschwemmungen der Organe vorzubehandeln, da so der Nachweis der Herkunft der Organe noch nach Jahren (nach den Verss. der Vff. bis zu elf Jahren) gelingt, während bei Verwendung von Extrakten dieser Nachweis schon nach etwa 10 Tagen nicht mehr möglich ist, weil kein Eiweiß mehr in Lsg. geht. Man kann mit gewaschenen Hühnerspyrochäten echte aktive Anaphylaxie erzeugen. Durch das den Spyrochäten trotz gründlichen Waschens noch anhaftende Hühner-eiweiß kommt es gleichzeitig zur Ausbildung einer Anaphylaxie gegen Hühner-serumeiweiß. Entgegen den Angaben anderer Forscher ist es den Vff. leicht gelungen, auch mit Milzbrandbacillen aktive Anaphylaxie zu erzeugen, ebenso konnten sie durch Vorbehandlung mit B. Paratyphus B und mit B. FRIEDLÄNDER eine starke Anaphylaxie hervorrufen, während sie beim Micrococcus candidans keine deutliche Überempfindlichkeit erzielten. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 75. 29–39. [17/7. 1913.] Straßburg. Inst. f. Hyg. u. Bakt. d. Univ.)

PROSKAUER

P. Schmidt und M. Liebers, *Zur Schüttelinaktivierung des hämolytischen Komplements*. Die Schüttelinaktivierung beginnt durch Schütteln mit der Hand auch bei Zimmertemp. schon nach kürzerer Zeit (10 Min.) u. ist in etwa  $1\frac{1}{2}$  Stdn. vollendet. Der Grad der Inaktivierung geht dem Grade der Trübung parallel. Die Trübung selbst beruht auf ausgeflocktem Globulin, auf welchem das Komplement adsorbiert wird. Vermittelt wird die Flockung des Globulins durch die feinsten Bläschen, die beim Schütteln mit der Hand entstehen und zum Schäumen führen

Der Schaum enthält das Komplement angereichert. Der Sauerstoff der Luft ist für die Schüttelinaktivierung belanglos. Sie gelang ebensogut in N- und H-Atmosphäre. Die Reaktivierung des völlig inaktiven Schüttelkomplementes gelang mit „Endstück“ prompt, nicht oder unvollkommen mit „Mittelstück“, und zwar beruht die Reaktivierung durch Endstück auf einer Lsg. des ausgeflockten Globulins, welche das bis dahin adsorbierte Enzym in Freiheit setzt.

Unterss. über den Eiweißgehalt des ungeschüttelten, des geschüttelten und schließlich ausgeflockten Komplements mit dem LÖWESCHEN Interferometer ergaben, daß ungeschütteltes und trübes Komplement noch den gleichen Eiweißwert aufweisen, und daß erst nach sichtbarer Ausflockung u. Sedimentierung des Globulins eine Abnahme des Eiweißwertes zu beobachten ist. Trübungen, die durch Stehenlassen menschlicher Sera sich ausbilden, ändern an den Interferometereiwweißwerten nichts. Ebensovienig konnte eine Änderung des Interferometerwertes erzielt werden durch Thermoinkaktivierung. Es scheinen jedoch die genannten Trübungen in Übereinstimmung mit den Befunden von ROBERT MARCS zu stehen und einen Einfluß auf die Adsorptionsgröße bei Bariumcarbonatausschüttlung zu besitzen. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exp. Ther. I. Tl. 19. 373—80. 18/10. [22/8.] 1913. Leipzig. Hyg. Inst. d. Univ.)  
PROSKAUER.

E. Bertarelli und A. Tedeschi, *Können bei Behandlung von Alkaloiden mit Hilfe des Ablenkungsverfahrens wahrnehmbare Antikörper erhalten werden?* Die mit Strychnin und Morphin angestellten Verss. über Komplementablenkung ergaben, daß keine wahrnehmbaren Antikörper erhalten werden. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 71. 225—27. 4/10. 1913. Parma. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSK.

Fritzi Krauß, *Über die Reaktion zwischen Antikörper und gelöstem Antigen.* Es war festgestellt, daß eine starke Verankerung zwischen Immunkörpern u. den freien Rezeptoren der Extrakte besteht, nicht aber eine Rk. zwischen Immunkörpern und Vollbakterien der Cholera und Tuberkelbacillen. Diese Verhältnisse bestehen nach Vf. auch für einen aus der Elbe gezüchteten Vibrio. Die sensibilisierten Bakterien verhalten sich hinsichtlich der Avidität genau so wie die unsensibilisierten und binden die Immunkörper aus einer Kochsalzlsg. deutlich schwächer als aus dem Extrakt-Immunserumgemisch. Bakterien, die mit aktivem Immunserum behandelt wurden, sind befähigt, nach vollständiger Entfernung des nicht gebundenen Immunserums den Extrakt zur Komplettbildung ungeeignet zu machen, genau wie aktives Serum, das als solches auf den Extrakt einwirkt. Eine Bindung zwischen Extrakt und Immunserum besteht nicht. Die Immunkörper aus dem Extraktimmunserumgemisch werden quantitativ in derselben Weise gebunden wie aus Kochsalzimmunserumgemisch. Eine Verankerung zwischen Extraktimmunserum war also nicht zustande gekommen. Man muß an der Anschauung festhalten, daß zwischen gelöstem Antigen und Antikörper eine Rk. im Sinne einer Verankerung stattfindet. (Biochem. Ztschr. 56. 457—70. 5/11. [8/10.] 1913. Prag. Hyg. Inst. d. Dtsch. Univ.)  
PROSKAUER.

Hubert William Bywaters und Douglas George Clutsam Tasker, *Über die wahre Natur des sogenannten künstlichen Globulins.* Die Best. des S-, P- und der Kohlenhydrate in Serumalbumin, -globulin und im sogenannten künstlichen Globulin (hergestellt durch 1-stdg. Erwärmen einer 2—3%ig. Albuminlsg. mit 66-n. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> auf 60°) ergaben für das künstliche Globulin Befunde (1,61% S, 0,21% Kohlenhydrate, 0% P), welche von denen des natürlichen Globulins (1,17, 3,23, +) erheblich differieren, hingegen den entsprechenden Werten für Serumalbumin (2,04, 0,25, 0) sehr nahe stehen. Verss. mit Ovalbumin zeigten, daß sich beim Erhitzen

mit Alkali aus dem Albumin eine bestimmte Menge Alkalimetaprotein bildet, welches in die Globulinfraktion übergeht. Die P-, S- und Kohlenhydratbestimmung von Alkaliprotein aus Serumalbumin ergab Werte, welche mit denen des künstlichen Globulins übereinstimmen, und beweist, daß die B. von „künstlichem Globulin“ aus Albumin im Grunde genommen nur eine B. von Alkaliprotein ist. (Journ. of Physiol. 47. 149—58. 7/11. 1913. Bristol. Physiol. Lab. d. Univ.)

GUGGENHEIM.

W. E. Dixon und W. D. Halliburton, *Die Cerebrospinalflüssigkeit. I. Sekretion der Flüssigkeit.* Die Messung der Ausflußgeschwindigkeit der Cerebrospinalflüssigkeit (Tropfenzählmethode) ergab, daß der (1/100ig.) Extrakt des Plexus choroideus eine spezifische, sekretionsfördernde Wrkg. besitzt, welche unabhängig von einer gleichzeitigen Beeinflussung des Blutdrucks (Senkung) u. der Respiration (Steigerung) durch die Ggw. einer hormonartigen Substanz bedingt ist. Dieses Hormon findet sich auch in geringerer Quantität im Extrakt frischer Gehirne. Es ist thermostabil, durch Chamberlandfilter wird es zurückgehalten. Die Sekretion der Cerebrospinalflüssigkeit wird auch durch einen übermäßigen CO<sub>2</sub>-Gehalt des Blutes gesteigert, ebenso durch Agenzien, welche starke Respirationswrkg. besitzen, wie  $\beta$ -Imidazolyläthylamin, Dinitrobenzol, Amylnitrit, Muscarin, ferner durch die Gruppe indifferenten Narcoticis (Chlf., Ä., A., Chloralhydrat), welche durch Beeinflussung der Oxydationsvorgänge, sowie durch Änderung der mechanischen Sekretionsbedingungen wirken. Nur geringe Sekretionszunahme wird erzielt durch Infusion großer Mengen W. u. Salzlsgg., durch Cholesterin, Kephalin, Atropin. Gar keine Steigerung erfolgt nach Injektion von Extrakten der Hypophyse, der Pia mater, der Epiphyse, von Blutserum, verschiedenen Proteinen, Cerebrospinalflüssigkeit, Pepton, Glucose, Liebigs Extrakt, Harnstoff, Lecithin, Glycerophosphaten, Milchsäure, Cholin, Cocain, Strychnin, Kaffein, Cerebrin. (Journ. of Physiol. 47. 215—42. 7/11. 1913. Cambridge. Pharmakol. Lab. und London. Physiol.-pharmakol. Lab.)

GUGGENHEIM.

M. Bürger und H. Beumer, *Über die Phosphatide der Erythrocytenstromata bei Hammel und Menschen.* Die Unters. der bei Zimmertemp., bezw. 37° hergestellten Ä.- und A.-Extrakte aus Erythrocytenstromata von Hammel und Menschen führt zu folgenden Ergebnissen. Lecithin ist in beiden Blutkörperchenarten nur in sehr geringer Menge vorhanden. Den Hauptbestandteil der Phosphatide bildet das *Sphingomyelin*; daneben wurden *Kephalin*, ein in Ä. l. Diaminomonophosphatid u. ein in W. l. Phosphatid festgestellt. Cholesterinester konnten in Hammelerythrocyten nicht gefunden werden. Vergleichende Verss. am Phosphatidgemisch der Blutkörperchen bei Carcinomkranken und bei normalen Individuen ließen keine Unterschiede erkennen. (Biochem. Ztschr. 56. 446—56. 5/11. [7/10.] 1913. Charlottenburg-Westend. Inn. Abt. des städt. Krankenh. und Berlin. Chem. Abt. des Pathol. Inst. d. Univ.)

RIESSER.

Georg Peirce, *Die partielle Reinigung der Esterase in der Schweineleber.* Es wird ein Verf. beschrieben, durch Dialyse, Sättigen mit Ammoniumsulfat, Filtration bis zur Klärung u. erneute Dialyse des aktiven, mit W. aufgenommenen Nd. eine Enzymlg. der *Esterase* der Schweineleber zu erhalten, die ca. 20-fach aktiver ist als die ursprüngliche Lsg. Der Vers., ein festes aktives Prod. zu isolieren, wurde nicht gemacht. Dagegen wurde im Trockenrückstand nach FOLIN 5,9% *Tyrosin* nachgewiesen. (Journ. of Biol. Chem. 16. 1—3. Oktober. [1/8.] 1913. Physiolog. Lab. Univ. Wisconsin.)

FRANCK.

Georg Peirce, *Die zwischen der Esterase und Natriumfluorid entstehende Verbindung.* (Vgl. KASTLE und LOEVENHART, Journ. Americ. Chem. Soc. 24. 491;

C. 1901. I. 263, und LOEVENHART und PEIRCE, Journ. of Biol. Chem. 2. 397; C. 1907. I. 1209.) In den Unterss. der vorgenannten Autoren war gezeigt worden, daß *Natriumfluorid* einen merkbar hemmenden Einfluß auf die Wirksamkeit der *Esterase* ausübt. Vf. konnte nun nachweisen, daß die Esterase der Schweineleber mit Natriumfluorid eine Verb. bildet, die nur sehr geringe hydrolytische Fähigkeiten gegenüber Äthylbutyrat hat. Der Bildungsvorgang ist reversibel, denn durch Dialyse der inaktiven Verb. läßt sich die aktive Esterase zurückgewinnen. Läßt man die Konzentration des NaF von 0,008 93 mg im Liter auf 0,268 mg anwachsen, so steigert sich die Hemmung von 20,8% auf 88,06%. Die Bildung der Komplexverbindung erfolgt nach dem Massenwirkungsgesetz, da die Beobachtungen mit der Gleichung: Konzentration des freien Enzyms  $\times$  Konzentration des freien NaF =  $k \times$  Konzentration des NaF-Enzyms übereinstimmen. Vf. nimmt an, daß die Komplexverbindung auf 1 Mol. Enzym 1 Mol. NaF enthält, doch könnten auch die Prodd. der Hydrolyse — es wurde Äthylbutyrat benutzt — an der B. der Verb. teilnehmen. (Journ. of Biol. Chem. 16. 5—18. Oktober. [1/8.] 1913. Physiolog. Lab. Univ. Wisconsin.)

FRANCK.

John Sebelien, *Über die Zusammensetzung eines alten von der Wikingerzeit herrührenden norwegischen Bienenwachses aus dem Osebergschiffe*. Das untersuchte Wachs, welches in einem ausgegrabenen Grab aus dem Anfang der Wikingerzeit gefunden wurde, befindet sich im historischen Museum zu Christiania. Das Ergebnis der Bestst. des Schmelzpunktes, spez. Gew., der Säure-, Ester-, Verseifungs- und Jodzahl war, daß es sich um reines unverändertes *Bienenwachs* handelt. Geringe Abweichungen von den normalen Werten, sowie die Ggw. von nur sehr geringer Anzahl von Pollenkörnern läßt darauf schließen, daß das Wachs direkt in einem über freiem Feuer erhitzten offenen Kessel geschmolzen worden ist. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 689—92. 21/11. [11/10.] 1913. Chem. Lab. d. landwirtsch. Hochschule. Aas, Norwegen.)

JUNG.

Osw. Polimanti, *Über den Fettgehalt und die biologische Bedeutung desselben für die Fische und ihren Aufenthaltsort*. (Vorläufige Mitteilung.) Die Unters. des Fettgehaltes verschiedener Fischarten ergab, daß die Menge des Fettes in enger Beziehung zur Lebensweise steht. Fische, die meist an der Oberfläche schwimmen, enthalten viel Fett, während die seßhaften Arten sehr wenig davon enthalten. Auch Menge des Fettes u. Entw. der Schwimmblase gehen einander parallel; beide haben die gleiche Funktion: Erleichterung des Schwimmens an der Oberfläche durch Verminderung des spez. Gew. (Biochem. Ztschr. 56. 439—45. 5/11. [1/10.] 1913. Neapel. Physiol. Abt. d. Zool. Stat.)

RIESSER.

Antonio Fagnoli, *Wirkung des kolloiden Schwefels auf die Autolyse*. (Vgl. ASCOLI, Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 5. 293; C. 1910. I. 753 und IZAR, Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therap. 15. 238.) Kolloider Schwefel entfaltet eine kräftige beschleunigende Wrkg. auf die Leberautolyse; bei stärkerem Zusatz nimmt die Wrkg. wieder ab. Auch ist er imstande, die Autolyse von Geschwulstgewebe (menschliches Lebercarcinom u. Rattensarkom) zu aktivieren, und zwar in noch ausgesprochenerem Maße, als dies für die Leberautolyse der Fall ist. (Biochem. Ztschr. 56. 291—94. 23/10. [19/9.] 1913. Inst. f. spez. Pathologie innerer Krankheiten Univ. Catania.)

BLOCH.

Hornemann, *Zur Kenntnis des Salzgehaltes der täglichen Nahrung des Menschen*. Nach den Ermittlungen des Vfs. findet in breiteren Schichten unserer Bevölkerung ein Mangel der Nahrung an Salzen, speziell an Kalk, nicht statt. Vorausgesetzt

muß nur werden, daß die Kost nicht abnorm einseitig ist, sondern in üblicher Weise vorwiegend Vegetabilien und unter diesen Gemüse, wie Kohl, Spinat usw. und Früchte enthält. Ist dies der Fall, so erscheint es für die Kalkzufuhr irrelevant, ob das zur Zubereitung der Speisen und zum Trinken benutzte W. hart oder weich ist. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 75. 553—68. 8/10. 1913. Berlin. Hyg. Inst. d. Univ.)

PROSKAUER.

Lafayette B. Mendel und Robert C. Lewis, *Das Verhältnis der Stickstoffeliminierung unter dem Einfluß der Bestandteile der Diät. I. Der Einfluß der Zusammensetzung der Diät.* Es wurde der Einfluß verschiedener unverdaulicher Zusätze zu einer „Standard“-Diät auf die Ausscheidung des Stickstoffs untersucht. Die Resultate sind folgende: Die typische Kurve der N-Ausscheidung bei einer ausgewählten gemischten Nahrung steigt in der ersten Periode an, erreicht ihr Maximum nach 3 Stdn. u. fällt auf die ursprüngliche Höhe erst am nächsten Tage zurück. Man kann mit der gleichen Nahrung am selben Tier dieselbe Kurve wiedererhalten. Verschiedene Tiere geben beim gleichen Nahrungstypus parallele Kurven. Durch Zugabe unverdaulichen Materials, wie Mineralöl, Vaseline, Knochenasche, Paraffin, Filtrierpapier, Kork u. Agar-Agar wird ein Aufschub der N-Ausscheidung verursacht. In der ersten Periode nach der Verfütterung folgt stets ein subnormales Ausscheidungsverhältnis an N. Bei Paraffin, Filtrierpapier, Kork und Agar-Agar folgt darauf ein höheres Verhältnis in den letzten Perioden. Die niedrigen N-Verhältnisse finden ihren Grund wahrscheinlich in einer verzögerten Absorption des eingeführten N. Als Gründe für diese verzögerte Absorption nehmen die Vff. eine langsamere Verdauung an, da der Magen früher entleert wird, und infolgedessen die gastrische Proteolyse zugunsten einer verlängerten Darmverdauung verschoben wird. Weiter wird ein Teil der Proteine durch das unverdauliche Material absorbiert u. so der Einw. der Verdauungsenzyme entzogen, u. schließlich werden die Endprodd. der Verdauung durch das unverdauliche Material absorbiert, so daß sie im Darm nicht resorbiert werden können. Eine Ausnahme bildet der Zusatz von Sand, da er in den ersten 6 Stdn. eine Erhöhung der N-Ausscheidung über die Norm verursacht. Diese Steigerung ist wahrscheinlich nicht durch eine erhöhte Verdauungsekretion hervorgerufen, da die Verfütterung von Sand bei Hunger keinen Einfluß auf die N-Ausscheidungskurve hat. (Journ. of Biol. Chem. 16. 19—36. Okt. [4/8.] 1913. YALE University.)

FRANCK.

Lafayette B. Mendel und Robert C. Lewis, *Das Verhältnis der Stickstoffeliminierung unter dem Einfluß der Bestandteile der Diät. II. Der Einfluß der Kohlenhydrate und der Fette in der Diät.* (Vgl. vorst. Ref.) Der Ersatz der nicht N-haltigen Bestandteile der „Standard“-Diät durch die verschiedenen Kohlenhydrate verursacht eine langsamere Ausscheidung des N nach einer Proteinmahlzeit, wobei die verschiedenen untersuchten Kohlenhydrate einen fortschreitend größeren Einfluß in der folgenden Reihenfolge hatten: Stärke, 1. Stärke, Sucrose, Dextrose. Die Verzögerung der N-Ausscheidung wird durch die Protein sparende Wrkg. der Kohlenhydratzufuhr erklärt.

Der Ersatz der N-freien Bestandteile der Standard-Diät durch die folgenden Fette: Baumwollsaatöl, Speck u. Oleostearin (F. 53°) ergab keine übereinstimmenden Resultate. Das fl. Baumwollsaatöl ergab eine langsamere N-Ausscheidung, Speck und Oleostearin setzen in der ersten Periode nach dem Mahle die N-Ausscheidung über die Norm herauf. Die scheinbare Wrkg. der beiden letzteren beruhte auf einer Ausschaltung der retardierenden Wrkg. der Sucrose.

Baumwollsaatöl allein verursacht eine merkbare Verzögerung der N-Ausschei-

dung, während Speck u. Oleostearin selbst keinen Einfluß auf die N-Kurve haben. (Journ. of Biol. Chem. 16. 37—53. Okt. [4/8.] 1913. YALE University.) FRANCK.

Lafayette B. Mendel und Robert C. Lewis, *Das Verhältnis der Stickstoffeliminierung unter dem Einfluß der Bestandteile der Diät. III. Der Einfluß des Charakters des verfütterten Proteins.* (Vgl. vorstehendes Referat.) Die N-Ausscheidungskurve nach Verfütterung von frischem Fleisch und nach extrahiertem Fleischpulver war im Falle des letzteren flacher. Dieses niedrigere N-Ausscheidungsverhältnis wird durch den höheren Gehalt des Fleischpulvers an Bindegewebe und die dadurch verursachte geringere Verdaulichkeit erklärt. Die N-Kurven nach Verfütterung von Casein, Ovovitellin, Edestin, Glidin, Gelatine schwankten in ihrem Verlauf zwischen dem der beiden Fleischkurven. Nach der Verfütterung von Sojabohnen zeigte sich eine Verzögerung der Stickstoffausscheidung, die durch die proteinsparende Wirkung der in den Sojabohnen enthaltenen Kohlenhydrate erklärt wird. Die niedrige Kurve nach Verfütterung von nativem Eiweiß und Ovalbumin ist durch eine geringere Verwertung dieser Materialien im Organismus zu erklären, wie sie sich auch durch die in der ersten Periode auftretende Diarrhoe kennzeichnet. Berücksichtigt man diese kleinen Unterschiede bezüglich der Aufnahme der Proteine, so kann man sagen, daß die Proteine untereinander in ihrem N-Ausscheidungsverhältnis nicht verschieden sind. (Journ. of Biol. Chem. 16. 55 bis 77. Oktober. [4/8.] 1913. YALE University.) FRANCK.

Aage Th. B. Jacobsen, *Untersuchungen über den Einfluß verschiedener Nahrungsmittel auf den Blutzucker bei normalen, zuckerkranken und graviden Personen.* An normalen Personen, an Diabetikern, sowie an graviden Frauen wurde die Menge des *Blutzuckers* nach Einnahme von Kohlenhydraten, Eiweiß, Fett, sowie nach Zufuhr von Stärke und Fett mit Hilfe der BANGSchen Mikromethode bestimmt. Bei normalen Versuchspersonen bewirkt Zufuhr von Traubenzucker und Stärke eine bedeutende Zunahme des Blutzuckers bis 0,16—0,17%, ohne daß Glucosurie auftritt; erst eine weitere Erhöhung der Blutzuckermenge führt zur Zuckerausscheidung im Harn. Diese Glucosurie ist außer von der Blutzuckermenge auch von der Geschwindigkeit der Zunahme des Zuckers im Blut abhängig. Stärke bewirkt meist eine gleichgroße, aber langsamere Zunahme der Blutzuckermenge als die entsprechende Menge Glucose, aber eine geringere Glucosurie. Bei Diabetes bewirkt dieselbe Menge Kohlenhydrat eine stärkere Zunahme des Blutzuckers als beim Normalen. Die gleiche absolute Erhöhung der Blutzuckermenge führt beim Diabetiker zu einer viel stärkeren Zuckerausscheidung als beim Gesunden. Bei graviden Frauen kann trotz normaler oder gar subnormaler Blutzuckermenge Glucosurie bestehen. Nach Einnahme von Kohlenhydrat nimmt die Blutzuckermenge in diesen Fällen nur wenig zu, die Glucosurie ist indessen sehr stark. Andere Gravide wiederum zeigen kein von der Norm abweichendes Verhalten. — Eiweiß oder Fett allein haben keinen Einfluß auf die Menge des Blutzuckers beim Normalen, ebensowenig wirkt Eiweißnahrung auf den Blutzucker beim Diabetiker. Zugabe von Fett zur Stärke vermindert den Blutzuckergehalt beim Gesunden wie beim Diabetiker. Nach gewöhnlicher, gemischter Kost steigt die Blutzuckermenge regelmäßig an. (Biochem. Ztschr. 56. 471—94. 5/11. [7/10.] 1913. Kopenhagen. Med. Klinik d. Univ.) RIESSER.

K. Bürker, B. Ederle, F. Kircher, *Über Änderungen der sauerstoffübertragenden Oberfläche des Blutes bei Änderung der respiratorischen Oberfläche der Lunge.* Aus Verss. an Hunden, Kaninchen u. Menschen mit Pneumothorax, sowie aus den im Hochgebirge gewonnenen Beobachtungen wird geschlossen, daß eine Ver-

kleinerung der respiratorischen Oberfläche der Lunge zu  $O_2$ -Hunger führen kann, der durch Vergrößerung der  $O_2$ -übertragenden Fläche des Blutes, d. h. durch Zunahme der Erythrocytenzahl, gestillt wird. (Zentralblatt f. Physiol. 27. 623—27. 20/9. [23/7.] 1913. Tübingen.) GUGGENHEIM.

Otto Warburg, *Über sauerstoffatmende Körnchen aus Leberzellen und über Sauerstoffatmung in Berkefeldfiltraten wässriger Leberextrakte*. Aus Säugetierlebern lassen sich Suspensionen kleiner, BROWNSche Bewegung zeigender Körnchen gewinnen, die O verbrauchen und  $CO_2$  bilden. Die Oxydationsgröße beträgt ca.  $\frac{1}{5}$  der Oxydationsgröße der entsprechenden Menge intakten Lebergewebes. Die Körnchen sind wahrscheinlich identisch mit den präformierten Lebergranula. — Aus Säugetierlebern lassen sich mittels Filtration durch Berkefeldkerzen Fl. gewinnen, die O verbrauchen und  $CO_2$  bilden. Die Oxydationsgröße ist etwa 4% von der Oxydationsgröße der entsprechenden Menge intakten Lebergewebes. Filtratatmung und Zellatmung stehen, der Größenordnung nach, in ähnlichem Verhältnis zueinander wie die BUCHNERSche Preßsaftgärung zur Hefezellengärung. Die „akzessorische“ oder „wasserlösliche“ Atmung aus frischem Lebergewebe (BATELLI und STERN) ist wahrscheinlich zum größeren Teil Körnchenatmung. Ein kleiner Teil ist auf Rechnung der Zwischenflüssigkeit zu setzen. Die Atmung intakter, aus dem Körper entfernter Leberläppchen bleibt entgegen den Angaben von BATELLI und STERN stundenlang konstant. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 154. 599—617. 10/11. 1913. Heidelberg. Mediz. Klinik.) RONA.

Z. Tomaszewski, I. *Über die sekretorische Tätigkeit der Magendrüsen unter dem Einfluß des Liebigextraktes*. (Vorläufige Mitteilung.) Einführung von Extraktivstoffen (LIEBIGS Fleischextrakt) durch eine Duodenalfistel in den Darm vagotomierter und ösophagotomierter Hunde mit chronischer Magen- und Duodenalfistel führte zu einer Steigerung der Magensekretion. Die Sekretion ist durch die Resorption der im Darm aufgenommenen u. im Blutwege wirkenden Körper bedingt. Die wirksamen Körper sind im Phosphorwolframsäureniederschlag und im  $C_2H_5OH$ - oder  $CH_3OH$ -Extrakt des Fleischextraktes enthalten. Atropininjektion verhindert die Sekretionsförderung. Wahrscheinlich liegen muscarinartige Zerfallprodd. des Cholins vor. (Zentralblatt f. Physiol. 27. 627—31. 20/9. [1/8.] 1913. Lemberg. Inst. f. exp. Pharmakol. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Z. Tomaszewski, *Über die sekretorische Tätigkeit der Magendrüsen unter dem Einfluß von Organextrakten*. (Vorläufige Mitteilung.) An vagotomierten Hunden ließ sich durch Injektion von Pyloruschleimhaut-, Fundus- und Muskularisextrakt eine Sekretionssteigerung des Magens hervorrufen. Atropin unterdrückt die Sekretion nicht. Der wirksame Körper läßt sich mit A. extrahieren, er geht in den Phosphorwolframsäurend. und in den  $HgCl_2$ -Nd. Längeres Aufbewahren in saurer oder alkal. Lsg., 2-stdg. Erhitzen auf  $120^\circ$  zerstört das wirksame Prinzip nicht. (Zentralblatt f. Physiol. 27. 630—32. 28/9. [1/8.] 1913. Lemberg. Inst. f. exp. Pharmakol. d. Univ.) GUGGENHEIM.

N. A. Dobrowolskaja, *Zur Lehre der Resorptionsvorgänge im Darm*. Unter Anwendung verschiedener experimenteller, insbesondere operativer Methoden, wurde dem Problem der Resorption der Eiweißspaltungsprodd. aus dem Darm nachgegangen. In einer ersten Versuchsreihe wurden einem Hunde in leichter Morphium-Chlf.-Narkose Eiweißverdauungsprodd. (Chymus) durch ein Drainrohr in das Jejunum injiziert, sodann in Proben des Pfortaderbluts Gesamt-N und, nach Enteweißung, Amid-N nach SÖRENSEN und Gesamtamid-N (Peptid- + Amid-N)

bestimmt. Verss. mit Glucose hatten eine gute Resorptionsfähigkeit unter diesen Bedingungen erwiesen. Die Verss. mit Eiweißverdauungsprodd. ergaben einander widersprechende Resultate. Auch waren sie nicht eindeutig, da es sich herausstellte, daß auch ohne Injektion von Verdauungsprodd. unter den Bedingungen des Vers. erhebliche Schwankungen im Verhältnis Amid-N zum gesamten Nicht-eiweiß- und Peptid-N im Blute auftraten.

Auch *in vitro* gelang es nicht, aus natürlichen Mischungen von Verdauungsprodd. oder einzelnen Amidosäuren unter Zusatz von Darmschleimhautpräparaten oder Pankreassaft einen synthetischen Prozeß mit Hilfe der Titration nach SÖRENSEN zu erweisen. In weiteren Verss. wurde eine Gefäßanastomose zwischen Pfortader und Nierenarterie oder Nierenvene hergestellt und untersucht, ob die auf diese Weise direkt der Niere zugeführten Resorptionsstoffe des Pfortaderblutes im Harn erscheinen. Eine gewisse Vermehrung des Amid-N im Harn konnte unter diesen Umständen nachgewiesen werden, besonders bei Zusatz einzelner Amidosäuren zur Nahrung. Endlich wurden Verss. an Hunden mit Pfortaderfistel (vgl. LONDON u. DOBROWOLSKAJA, Ztschr. f. physiol. Ch. 87. 313; C. 1913. II. 1763) angestellt. Die Verss. ergeben ein periodisches Schwanken des Amid-N sowohl im Pfortaderblut als im ganzen Blutkreislauf. Das Verhältnis Amid-N zu Gesamt-N nimmt zunächst zu, dann, nach ca. 4 Stdn., wieder ab, worauf wieder Zunahme eintreten kann. Der Resorptionsprozeß scheint periodisch zu verlaufen. (Biochem. Ztschr. 56. 267—90. 23/10. [17/9.] 1913. Pathol. Abt. d. Inst. für experim. Med. Vorstand: E. S. LONDON.) RIESSER.

**Arthur Schloßmann und Hans Murschhauser, *Der Stoffwechsel des Säuglings im Hunger.*** Hungerverss. an Säuglingen lassen sich ohne jede Schädigung, aber auch ohne das geringste Zeichen von Unbehagen seitens der Kinder, bis zu 52 Stdn. ausdehnen, vorausgesetzt, daß man zu den gewöhnlichen Zeiten W. mittels der Flasche reicht, dem etwas NaCl und Saccharin zugesetzt wird. Vf. konnten auf diese Weise eine Reihe von instruktiven Verss. über den Stoffwechsel und den respiratorischen Umsatz von Säuglingen im Hunger durchführen. Im allgemeinen ist auch beim Säugling die Höhe des Eiweißumsatzes im Hunger abhängig von der vorausgegangenen Ernährung (vergl. Biochem. Ztschr. 53. 265; C. 1913. II. 794). Je reicher diese an Eiweiß war, um so mehr Eiweiß wird auch am 2. und 3. Hungertage ausgeschieden. Und zwar wird nach voraufgegangener künstlicher Ernährung im Hunger weniger Körpereweiß zers., als während der Nahrungszufuhr. Ganz anders verhalten sich die natürlich genährten Kinder. Bei ihnen steigt die Menge des Harn-N im Hunger an. Es wird also bei der Ernährung an der Brust weniger Eiweiß zers. als im Hunger. Dabei ist die absolute Menge des von einem Brustkind im Hunger zers. Körpereweiß immer noch wesentlich geringer, als die Menge Eiweiß, die ein künstlich genährtes Kind unter diesen Bedingungen verbraucht. Das natürlich ernährte Kind kann also Hunger besser vertragen als das künstlich ernährte.

Die Acetonausscheidung, die bei gewöhnlicher Ernährung minimal ist, steigt im Hunger sehr stark an als Folge des Fehlens der Kohlenhydrate. Doch besteht auch eine Beziehung zwischen N-Menge des Harns und der Acetonausscheidung. Auch hier besteht wiederum ein wesentlicher Unterschied zwischen natürlich und künstlich ernährten Kindern. Bei den ersteren steigen im Hunger N- u. Acetonausscheidung gleichzeitig an, wobei die Acetonmenge immer niedriger bleibt als beim hungernden, mit Kuhmilch ernährten Kinde, während bei letzterem die Acetonmenge steigt, wenn die N-Menge fällt. — Die Respirationsverss., bzgl. deren Einzeldaten auf das Original verwiesen werden muß, zeigen beim ruhenden u. hungernden Kinde u. a. das Ergebnis, daß noch am 3. Hungertage ebensoviel Glykogen verbrannt wird,



wie am 1., und daß die Herabsetzung des Stoff- und Kraftwechsels ausschließlich auf das Fehlen des Fettes zu beziehen ist. (Biochem. Ztschr. 56. 355—415. 5/11. [29/8.] 1913. Düsseldorf. Akad. Kinderklinik.)  
RIESSER.

L. Grimbert, *Die Ambardsche Konstante der Harnstoffausscheidung und ihre Bestimmung*. Vf. erörtert Wesen, Wert und Best. der AMBARDschen Konstante, der folgende Regeln zugrunde liegen. Wenn die Niere Harnstoff in einer konstanten Konzentration ausscheidet, so schwankt die Ausscheidung (die in 24 Stdn. ausgeschiedene Harnstoffmenge =  $D$ ) proportional mit dem Quadrat der Harnstoffkonzentration im Blut. Wenn die Harnstoffkonzentration des Harns ( $C$ ) schwankt, so ist  $D$  umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus der Harnstoffkonzentration im Harn, vorausgesetzt, daß der Harnstoffgehalt des Blutes ( $U$ ) konstant ist. Schwankt sowohl  $U$  wie  $C$ , so ändert sich  $D$  direkt proportional dem Quadrat des Harnstoffgehaltes im Blut und umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus der Harnstoffkonzentration des Harns. — Zur *Harnstoffbest. im Blute* verwen- det man das Blutserum nach Entfernung der Eiweißstoffe durch A. oder Trichloressigsäure. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 8. 461—69. 16/11. 1913.)  
DÜSTERBEHN.

Rudolph A. Peters, *Die Wärmeerzeugung bei Ermüdung und ihre Beziehung zu der Bildung von Milchsäure im Amphibienmuskel*. Mit dem modifizierten Differentialcalorimeter von HILL (Journ. of Physiol. 46. 28; C. 1913. I. 1777) wurde festgestellt, daß die Summe aus der Wärmeerzeugung des Froschmuskels bei der zur Ermüdung führenden Kontraktion (0,9 cal. pro g Muskelgewebe) u. aus der Wärmebildung bei der Chloroformstarre des ermüdeten Muskels (0,87 cal. pro g) nahezu gleich ist der Wärme, welche bei der Chlf.-Starre des nicht ermüdeten Muskels entwickelt wird, und welche 1,7 cal. pro g beträgt. Die Best. der in den Verss. gebildeten Milchsäure ergab Werte, welche mit den von FLETCHER und HOPKINS (Journ. of Physiol. 35. 281; C. 1907. I. 1442) bei Ermüdung und Starre ausgeführten Messungen übereinstimmen. Danach stehen die Wärmeerzeugung u. die Milchsäurebildung in innigem Zusammenhang. Die Wärmebildung der Muskeln scheint nicht vermehrt, wenn sie 1 Stde. vor dem Vers. dem Druck einer Atmosphäre O ausgesetzt wurden. (Journ. of Physiol. 47. 243—71. 7/11. 1913. Cambridge. Physiol. Lab.)  
GUGGENHEIM.

Kakizawa, *Stoffwechselversuche mit Bananemehl*. An sich selbst angestellte Verss. mit Bananemehl, dessen Zus. 11,65 W., 3,85 Eiweiß, 0,43 Fett, 81,44 Kohlenhydrate exkl. Cellulose, 1,63 Asche und 1,00 Rohfaser war, ergaben, daß die Ausnutzung der Trockensubstanz des Bananemeihls ein klein wenig schlechter ist als beim Brot und Hafermehl. Zwischen den beiden letzteren waren keine nennenswerten Unterschiede zu beobachten. Die Ausnutzung des Eiweißes war dagegen deutlich ein wenig günstiger in der Bananenperiode als in den drei anderen (Fleisch). Für die Ernährung des gesunden Erwachsenen, der zur Abwechslung Bananemehl in gemischter Nahrung aufnimmt, dürften diese geringen Unterschiede nicht ins Gewicht fallen. (Arch. f. Hyg. 80. 302—9. [2/6. 1913.] Würzburg. Hyg. Inst. d. Univ.)  
PROSKAUER.

Kakizawa, *Kommt dem kaffeinfreien Kaffee (Hag) eine diuretische Wirkung zu?* Das Resultat aller Verss. an sich selbst beweist, daß der kaffeinfreie Kaffee Hag die Diurese nicht anregt, wogegen der kaffeinhaltige eine stark diuretische Wrkg. hervorbringt. Man wird also Menschen, welche die Nierenwrkg. des echten Kaffees vermeiden wollen, den Genuß von kaffeinfreiem Kaffee ruhig empfehlen können.

Er ist auf die Diurese ohne jede Wrkg. (Arch. f. Hyg. 81. 43—47. [3/6. 1913.] Würzburg. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

G. Izar und C. Patané, *Über die physiologische Wirkung des kolloiden Kohlenstoffs. Mellogenlsg.* (alkal., kolloide Lsg. des durch Zerstäubung von C-Elektroden in verd.  $H_2SO_4$  entstehenden kolloidalen C) ist ohne Einfluß auf die Gesamtautolyse der Leber. Sie fördert dagegen kräftig die Harnsäurebildung in autolysierendem Rindermilz- oder -leberbrei u. hemmt die Uricolyse im Brei von Rindernieren oder gewaschener Hundeleber. Intravenöse Injektion von Mellogen in größeren Mengen verursacht bei Kaninchen, weißen Ratten, Tauben, Sperlingen starke Dyspnoe; nur eine kleine Anzahl der Tiere geht mit bulbären Erscheinungen zugrunde. Bei Kaninchen bewirkte die intravenöse Zufuhr keine wesentliche Änderung der Körpertemp. Die Messung der  $CO_2$ -Ausscheidung ergibt eine sehr starke Zunahme der ausgeatmeten  $CO_2$  nach Mellogeninjektion, die bis zu einem gewissen Grade der Menge des injizierten Mellogens proportional ist. (Biochem. Ztschr. 56. 307—18. 23/10. [19/9.] 1913. Catania. Inst. f. spez. Pathol. innerer Krankheiten d. K. Univ.) RIESSER.

Takuzo Sakai, *Über den Einfluß verminderten Chlornatriumgehaltes der Durchströmungsflüssigkeit auf das Froschherz.* Wie die Verss. zeigen, übt das Kochsalz eine hemmende Wrkg. auf die Tätigkeit des Froschventrikels aus; im selben Sinne wirkt auch  $NaHCO_3$ . Nichtelektrolyte (Traubenzucker, Harnstoff) üben auf Schlagfrequenz und Hemmungswrkg. der Extrasystolen keinerlei spezifische Wrkg. aus. (Ztschr. f. Biologie 62. 295—357. 29/10. [28/7.] 1913. Prag. Deutsch. Physiol. Inst.) RONA.

S. J. Meltzer und John Auer, *Über die anästhetische und lähmende Wirkung von Magnesium, unterstützt durch Äther.* (Vorläufige Mitteilungen.) Versuche an Tieren u. Menschen zeigten, daß intramuskuläre Injektion von  $MgSO_4$  die Sensibilität u. das Bewußtsein vollkommen aufzuheben vermag. Für das Kaninchen betrug die narkotische Dosis 1,2, für den Hund 1,75—2,00 ccm der 25%ig. Lsg. pro kg. Kleinere  $MgSO_4$ -Dosen (0,6—0,8 ccm) werden narkotisch wirksam, wenn gleichzeitig Ä. inhaliert wird. Die hierzu nötige Menge Ä. ist bedeutend kleiner (20—40%) als die bei reiner Äthernarkose. (Zentralblatt f. Physiol. 27. 632—35. 28/9. [2/8.] 1913. New York. Abt. f. Physiol. u. Pharmakol. d. ROCKEFELLER Inst. for medical research.) GUGGENHEIM.

J. N. Langley, *Die verlängerte Kontraktion des Muskels, hervorgerufen durch Nicotin und andere Substanzen, hauptsächlich mit Beziehung auf den Rectus-abdominalismuskel des Frosches.* Mkr. Beobachtung, sowie das Studium der graphisch registrierten Kontraktionskurven zeigten, daß am Rectus-abdominalismuskel des Frosches, wie an allen anderen Froschmuskeln (vgl. hierzu LANGLEY, Journ. of Physiol. 39. 247; C. 1909. II. 1934) erhebliche Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit der neuralen und nicht neuralen Region der Muskelfasern gegenüber Nicotin besteht. Auch andere Substanzen mit direkter Muskelwrkg. — Kaffein, Digitalin, KCl, Milchsäure, Na-Oxalat — zeigen im neuralen Gebiet des Muskels eine stärkere Wrkg. als im nicht neuralen. Über die aus den Kontraktionskurven deduzierten Details der *Nicotinwrkg.* vgl. das Original. (Journ. of Physiol. 47. 159—95. 7/11. 1913. Cambridge. Physiol. Lab.) GUGGENHEIM.

Paul Kaufmann, *Über die Wirkung des Wittepeptons auf die Blutgefäße.* (Vorläufige Mitteilung.) Bei der Durchströmung des Kaninchenohres nach der Methode von PISSEMSKY mit Wittepepton in RINGEBscher Lsg. tritt neben einer vasokonstriktorischen Wrkg. ein vasodilatatorischer Effekt auf, der nicht durch die Wrkg.

von  $\beta$ -Imidazolyläthylamin erklärt werden kann. (Zentralblatt f. Physiol. 27. 724 bis 725. 4/10. [26/7.] 1913. St. Petersburg. Lab. f. exp. Forschung am Kais. klin. Inst. f. Geburtshilfe u. Gynäkol.) GUGGENHEIM.

**Donges**, *Über die Wirkung des Antiformins auf Tuberkelbacillen*. Es gibt Tuberkelstämmen — sowohl beim Typus humanus in Sputis, wie beim Typus bovinus in Lungenauswürfen und Gebärmutterausflüssen von Rindern —, die sehr widerstandsfähig gegen Antiformin sind und erst bei längerer Einwirkung von konz. Antiformin ihre Infektionskraft beim Tiervers. (Meerschweinchen) verlieren. Solche Stämme des Typus humanus und des Typus bovinus können sich in ihrer Widerstandsfähigkeit gegen Antiformin vollkommen gleich verhalten und keine Unterschiede zeigen. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 75. 185—92. [17/7. 1913.] Rostock. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

**Walkhoff**, *Die erste biologische Radiumwirkung*. Vf. betont, daß er schon vor 13 Jahren unsichtbar-photographisch wirksame Strahlen auf bemerkenswerte physiologische Eigenschaften des Radiums geprüft hat, und daß es ihm schon vor 1 $\frac{1}{2}$  Jahren gelang, durch Radiumstrahlen, welche von einem in die Geschwulst selbst eingeführten Präparat ausgingen, den Mäusekrebs sichtlich äußerst günstig zu beeinflussen. (Münch. med. Wchschr. 60. 2000—1. 9/9. 1913. München.) PROSKAUER.

**Eugen Petry**, *Zur Mechanik der biologischen Wirkung der Röntgenstrahlen*. Die Resistenz von Amöben gegenüber Röntgenstrahlen wird durch Zusatz von Urannitrat, Natriumwolframat, Zinksulfat oder kolloidalem ZnS in keiner Weise beeinflusst. Auch eine Sensibilisierung von Labferment gegenüber Röntgenstrahlen konnte auf diese Weise nicht erzielt werden. Von der Anschauung ausgehend, daß gegen Röntgenstrahlen besonders empfindliche Organe, wie Hoden, Lymphdrüsen, Milz, vielleicht sensibilisierende Substanzen enthalten, suchte Vf. eine Erhöhung der Empfindlichkeit von Amöben, Lab oder Blutkörperchen durch Brei oder Extrakte dieser Organe herbeizuführen. Sämtliche Verss. verliefen negativ. Es ist also nicht anzunehmen, daß die besondere Empfindlichkeit gewisser Organe gegenüber Röntgenstrahlen auf der Ggw. sensibilisierender Substanzen beruht. (Biochem. Ztschr. 56. 341—52. 23/10. [20/9.] 1913. Graz. Zentralröntgeninst. des Landeskrankenh.) RIESSER.

## Gärungschemie und Bakteriologie.

**Felix Ehrlich**, *Die Gärung des Eiweißes*. (Vortrag auf der Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte in Wien am 23/8. 1913.) Zusammenfassende Darst. der Arbeiten des Vfs. und seiner Mitarbeiter auf dem Gebiete der Alkohol- und Säuregärung des Eiweißes, resp. der Aminosäuren. (Wchschr. f. Brauerei 30. 561—62. 25/9.; Ztschr. f. Spiritusindustrie 36. 576—77. 20/11. 1913.) SCHÖNFELD.

**C. Wehmer**, *Versuche über Umbildung von Alkohol und Milchzucker in Citronensäure durch Pilze*. Im Anschluß an seine Verss. über die B. von Citronensäure aus Glycerin durch Einw. von Pilzen (Chem.-Ztg. 37. 37; C. 1913. I. 829) hat der Vf. Verss. über die Einw. von *Citromycesarten* auf Äthylalkohol u. auf Milchzucker (vgl. MAZÉ u. PERRIER, C. r. d. l'Acad. des sciences 139. 311; C. 1904. II. 717) angestellt, konnte aber eine B. von Citronensäure aus diesen Verbb. nicht feststellen. (Chem.-Ztg. 37. 1393—94. 13/11. 1913. Bakteriolog. Abt. Techn.-chem. Inst. Techn. Hochschule. Hannover.) JUNG.

**Carl Neuberg**, *Kleinere Mitteilungen verschiedenen Inhalts*. Ein antiseptisches Autolysat von Preßhefe, das 470 Tage gestanden hatte, zeigte noch stark invertierende Wrkg.; die *Invertase* ist also gegenüber so lange dauernder Autolyse resistent. — Eine nach v. LEBEDEW hergestellte Trockenhefe hatte nach 1 Jahr u. 10 Monaten die Gärfähigkeit gegenüber Rohrzuckerlsg. verloren, zerlegte aber noch Brenztraubensäure unter  $\text{CO}_2$ -Entw. Die Beobachtung zeigt wiederum das verschiedene Verhalten der Diastase und der *Carboxylase*, insbesondere die höhere Widerstandskraft der letzteren gegen Schädigungen (vgl. Biochem. Ztschr. 51. 128; C. 1913. II. 57). *Hefemacerisationsaft* nach v. LEBEDEW ist opt.-akt., und zwar linksdrehend; die Drehung ändert sich beim mehrtägigen Stehen oder Erwärmen, wobei eine Zunahme, mitunter auch eine Abnahme beobachtet wird. — Die Blaufärbung mit *Triketohydrindenhydrat* wird nicht nur von den Aminosäuren gegeben, sondern in ganz analoger Weise von einer großen Reihe verschiedenartiger anderer organischer Substanzen, vor allem von den Aminen, namentlich in Verbindung mit schwachen SS., wie Essigsäure, Borsäure,  $\text{CO}_2$  etc., von Amidoaldehyden, Harnstoffderivaten, wie Allantoin und Ureidoglucose, vom Taurin, von den Ammoniaksalzen der Aldehyd- u. Ketonsäuren, von vielen organischen SS., Dicarbonylverb., Halogenaldehyden nach Erwärmen mit  $\text{NH}_3$ , also als Ammoniumsalze (oder vielleicht infolge partieller Amidierung). Im Destillat gefaulten Fleisches erhält man die Rk. ebenfalls, wahrscheinlich von Aminen herrührend. Diese Beobachtungen (vgl. auch HALLE, LOEWENSTEIN u. PRIBRAM, Biochem. Ztschr. 55. 357; C. 1913. II. 1926) mahnen zur Vorsicht beim Nachweis der Amidosäuren mit Hilfe des Triketohydrindenhydrats. — Die Ausscheidung von *d*-Xylose ist von ZERNER u. WALTUCH (Sitzungsber. d. Wien. Akad., Juni 1913) in 2 Fällen von Pentosurie nachgewiesen. Demgegenüber kann auch mit Hilfe des von diesen Vf. angegebenen Verf. zur Identifizierung der *d*-Xylose gezeigt werden, daß sowohl in einem früheren, vom Vf. beobachteten Fall von Pentosurie, wie in einem neueren sicher keine zur Xylosegruppe gehörende Pentose, sondern *d,l*-Arabinose vorlag. Es scheint also verschiedene Arten von Pentosurie zu geben. (Biochem. Ztschr. 56. 495—507. 5/11. 1913. Berlin. Chem. Abt. d. Tierphysiol. Inst. d. Kgl. Landw. Hochsch.) RIESSER.

**Oberstadt**, *Ein Beitrag zur Kenntnis der reduzierenden Wirkung der Bakterien*. Die in den gebräuchlichen Nährböden auftretenden Reduktionserscheinungen stehen hauptsächlich, wenn nicht ausschließlich, mit oxydativen Veränderungen von Zucker in direktem Zusammenhang. Die in den Bakterienkulturen auftretenden Reduktionserscheinungen sind als sekundäre Erscheinung der im Kraftwechsel der Bakterien auftretenden Prozesse aufzufassen; sie ergeben sich auch in N-freier Bakteriensuspension, vorausgesetzt, daß die Medien den spezifischen Fermenten der betreffenden Bakterienart zugänglich sind. Die Fermente, welche die betreffenden N-freien Medien unter gleichzeitiger Reduktion des Methyleneblaus angreifen, sind als Teile oder Vorstufen der eigentlichen, diese Stoffe vergärenden Enzyme aufzufassen; sie wirken wie Oxydationsfermente. Die Reduktionsvorgänge spielen sich wahrscheinlich außerhalb der Zellen, aber in unmittelbarem Zusammenhang mit ihnen ab. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 75. 1—28. [17/7. 1913.] Berlin. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

**Spiegel**, *Über die Vernichtung von Bakterien im Wasser durch Protozoen und über die Fähigkeit der Bodonazeen, Bakterienfilter zu durchdringen*. Vf. konnte feststellen, daß außer den Flagellaten auch gewisse andere Amöben u. Forficellen pathogene Bakterien mit Vorliebe verzehren. Die große Bedeutung der Bakterienvernichtung durch Flagellaten für die Hygiene des W. liegt in dem schon von EMMERICH und GEMÜND bei ihren zahlreichen Wasserunterss. erwiesenen kon-

stanten Vorkommen derselben in allen Wässern und selbst in den reinsten Quellwässern, sowie in der sich rasch einstellenden direkten Proportionalität zwischen der Zahl der ins W. gelangten pathogenen Bakterien und derjenigen der Flagellaten, was selbst dann in kurzer Zeit eintritt, wenn die letzteren nur in Sporenform im W. vorhanden sind. *Bodo ovatus* kann durch den strömenden Dampf sterilisierte Berkefeldfilter durchdringen, während Bakterien nicht hindurchgehen. Man kann auf Grund der vom Vf. angestellten Verss. sagen, daß *Bodo ovatus* dem W. auf seinen vielverschlungenen Wegen durch den Boden leicht folgen kann. (Arch. f. Hyg. 80. 283—301. [7/5. 1913.] München. Lab. d. Prof. EMMERICH.) PROSKAUER.

**Eugen Rosenthal**, *Experimentelle Studien über die Vermehrungsgeschwindigkeit einiger pathogener Mikroorganismen*. Die Mikroorganismen wurden durch fortgesetzte Züchtung auf künstlichem Nährboden möglichst avirulent, nachher durch wiederholte Tierpassage möglichst hochvirulent gemacht. Es handelt sich hier um Streptokokken, Staphylokokken und *B. coli*. In beiden Zuständen wurde die Vermehrungsgeschwindigkeit durch ein vom Vf. vorgeschlagenes Instrument unter Befolgung einer streng quantitativen Methodik festgestellt.

Die Verss. führten zu dem Resultat, daß eine gesteigerte Virulenz bei den untersuchten Stämmen mit einer erhöhten Vermehrungsgeschwindigkeit der Mikroorganismen einhergeht. (Arch. f. Hyg. 81. 81—91. [12/6. 1913.] Budapest. Chem.-biol. Lab. d. IV. Abt. d. St. Rochus-Hospit.) PROSKAUER.

**E. Weil**, *Untersuchungen über die Antigene der antibakteriellen Schutzstoffe*. Die baktericiden Antikörper entstehen bei der Infektion mit geringen Mengen abgetöteter Bakterien, wobei selbst die Erhitzung auf 100° eine merkbare Abschwächung nicht hervorruft. Das Antigen wird durch die keimdicke Filtration in merklicher Weise nicht zurückgehalten. — Die Bakteriotropine werden durch die Einverleibung selbst ungemein großen Bakterienmassen nur in geringem Grade gebildet. Auch wird das Antigen durch Kochen bereits in merklicher Weise geschädigt. — Die hervorragendste Eigenschaft des *Aggressins* hingegen besteht darin, daß durch die Filtration seine immunisierende Fähigkeit vollkommen aufgehoben wird. Abgetötete Bakterien in großen Massen erzeugen zwar Immunität, doch läßt sich nicht mit Bestimmtheit sagen, ob dieselben hauptsächlich auf Baktericidie oder auf Aggressivität beruht. Es läßt sich nicht sagen, da Vf. seine Verss. nur mit bestimmten Bakterien ausgeführt hat, ob diese Tatsachen für die genannten Antikörper überhaupt oder nur für die hier untersuchten Mikroorganismen Gültigkeit haben. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Tl. 71. 207—25. 4/10. 1913. Prag. Hyg. Inst. d. Dtsch. Univ.) PROSKAUER.

**G. Zirolia**, *Über einen aus Brunnenwasser gezüchteten Cholera vibrio, Ursache einer Choleraepidemie*. Es handelt sich um eine Choleraepidemie in einer kleinen Stadt Sori an der östlichen Riviera. Der Brunnen befindet sich an einer öffentlichen Straße, 8 m von dem Flübchen Sori entfernt, und wurde durch die Wäsche eines choleraverdächtigen Kranken verunreinigt. Der *Vibrio* war ohne Schwächung seiner pathogenen Eigenschaften 62 Tage im Wasser gewesen. (Hygien. Rdsch. 23. 1081—85. 15/9. 1913. Genua. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

**E. Gildemeister**, *Über den Einfluß von Rhamnose und Raffinose auf das Wachstum von Bakterien*. Die Angaben, daß sich auf Rhamnoseagar bei den Typhuskolonien sekundär knopfartig aufsitzende Tochterkolonien entwickeln, konnte vom Vf. bestätigt werden. Außer Typhusbacillen zeigen auf Rhamnoseagar nur die Kolonien verschiedener Stämme der giftarmen Ruhrgruppe eine ähnliche Knopf-

bildung. Von den verschiedenen Bakterienarten der Paratyphusgruppe bilden nur nicht die aus dem Menschen isolierten Paratyphusbacillen, sondern auch verschiedene Kulturen des Mäusetyphusbacillus, sowie außerdem zahlreiche Stämme des Bacillus enteritidis auf Raffinoseagarkolonien diese Knöpfe. Ausnahmsweise kann auch bei den Kolonien einzelner aus dem Menschen isolierter Paratyphuskulturen die Knopfbildung auf Raffinoseagar ausbleiben. Typhus- und Paratyphuskulturen, welche längere Zeit hindurch in Rhamnose-, bezw. Raffinosebouillon gezüchtet worden sind, wachsen auf dem entsprechenden Zuckeragar ausschließlich in knopflosen Kolonien. Ebenso wachsen zahlreiche Stämme des Bact. coli mutabile, nachdem sie einige Tage in Milchzuckerbouillon gehalten sind, auf Drigalskiagar nur in roten, knopflosen Kolonien. Die Kulturen des Bact. coli mutabile zeigen aber in dieser Hinsicht abweichend von den bei den Typhus- und Paratyphusstämmen gemachten Beobachtungen kein ganz einheitliches Verhalten. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 45. 226—37. Oktober 1913. Berlin.)

PROSKAUER.

**Henry Ayers und William T. Johnson**, *Untersuchungen über die Bakterien, welche die Pasteurisation überleben*. Vf. untersuchten den Einfluß des Pasteurisierens auf die säurebildenden Bakterien u. diejenigen Bakterien, welche Lackmusmilch nach 14-tägiger Entw. nicht verändern, und welche Alkali bilden und Pepton erzeugen. In roher Milch kommen am häufigsten die Lackmus nicht verfärbenden vor. Wird die Milch 30 Min. lang auf 60,8° erhitzt, so steigen die säurebildenden Bakterien stark an. Auf 71,1° erhitzte Milch zeigt die größte Menge von säurebildenden Bateriaen. Diese bleibt noch bei 76,8° unverändert, wenn auch die Bakterien sehr langsam S. bilden und die Milch dabei zum Gerinnen bringen. Bei dieser Temp. ist die Alkaligruppe stark vermindert, u. die peptonierenden Bakterien sind auf das Minimum reduziert. Bei 76,7° ist die Alkaligruppe praktisch vernichtet, während die peptonisierenden Bakterien sich zu vermehren beginnen. Bei 82,2° sind 75% der überlebenden Bakterien nur peptonisierender Art. Bei dieser Wärme sind alle anderen Bakterien beinahe vernichtet. (U. S. Departm. of Agricult. Bulletin Nr. 161. S. 9—66. März 1913. Bureau of Animal Industry. — Sep. v. Vf.)

**H. Nakano**, *Untersuchung über den Staphylococcus pyogenes*. N. Kaninchen-serum tötet im aktiven u. inaktiven Zustande meistens Staphylokokken ab, dagegen sind unwirksam die lebenden Leukocyten dieses Serums. Die Gefrierextrakte der Leukocyten zeigen sich öfter baktericid, namentlich die Kochsalzextrakte. Vf. hat auch die Immunisierung mit Staphylokokken geprüft. Das n. Meerschweinchen-serum ist reich an Oponinen u. schützt vor der Staphylokokkeninfektion. Agglutinine waren in dem Serum der behandelten Tiere nachweisbar. (Arch. f. Hyg. 81. 92—127. [5/7. 1913.] Prag. Hyg. Inst. d. Dtsch. Univ.)

PROSKAUER.

**J. Stoklasa**, *Einfluß der Radioaktivität auf die Stickstoff bindenden oder Stickstoffsubstanzen umwandelnden Mikroorganismen*. Studiert wurden 3 Gruppen von Bakterien: 1. Bakterien, welche N fixieren (Azotobacter chroococcum). — 2. Bakterien, welche den organischen N mineralisieren, d. h. in NH<sub>3</sub> verwandeln (Bac. proteus vulgaris, mycooides, subtilis). — 3. Bakterien, welche die Nitrate reduzieren und freien N erzeugen (Bac. fluorescens liquefaciens, Stutzeri, pyocyaneus, centropunctatum, filefaciens, nitrovorum, denitrificans). Jede dieser Gruppen wurde in einer geeigneten Nährlsg. kultiviert. Dieselben wurden der Einw. der  $\alpha$ -,  $\beta$ - u.  $\gamma$ -Strahlen der Pechblende oder der  $\beta$ - u.  $\gamma$ -Strahlen allein unterworfen, bezw. mit radioaktivem W. bereitet oder mit radioaktiver Luft behandelt. Die Resultate waren folgende. Die erste Gruppe der Bakterien wurde durch die radioaktive Luft in ihrer Wrkg. deutlich begünstigt. Dagegen ist die Zerstörung der organischen N-Substanz und

die Assimilation des elementaren N unter der Einw. der  $\beta$ - u.  $\gamma$ -Strahlen geringer, als unter den gewöhnlichen Verhältnissen. Die denitrifizierenden Bakterien (Gruppe 3) zeigen unter der Einw. der Emanationen die gleiche oder eine verstärkte Atmungs-tätigkeit, dagegen ist die Reduktion der Nitrate und die Entw. von freiem N eine wesentlich langsamere, bezw. geringere. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 879 bis 882. [10/11.\*] 1913.)  
DÜSTERBEHN.

## Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

**Kunow**, *Die Gewinnung von keimfreiem Trinkwasser im Felde*. Vf. benutzt zur Sterilisation des Trinkwassers Kaliumpermanganat mit dem als Katalysator wirkenden Ferrosulfat zu gleichen Teilen bei einem Zusatz von 1 g pro l u. 10 Min. dauernder Einw., nachdem er die angewandten Chemikalien durch 1 g festes  $H_2O_2$ , pro l in Braunstein u. unl. Ferrisulfat übergeführt und filtriert hatte. Ersetzt man das Ferrisulfat durch Kupfersulfat, so werden auch die in dem Schlamm zurückbleibenden Kupferverbb. die darin eingeschlossenen Keime allmählich abtöten. Das Verf. setzt den Soldaten in den Stand, sich in 15 Min. aus stark verunreinigtem Oberflächenwasser ein klares, geruch- u. geschmackloses W. herzustellen, welches frei von pathogenen Mikroorganismen und gesundheitsschädlichen Substanzen ist. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 75. 311—32. Hyg. Inst. der Univ. Berlin.)  
PROSKAUER.

**G. Wolodarski**, *Untersuchungen über die feinsten Luftstäubchen*. Vf. hat vergleichende Unterss. der Luft mit dem AITKENSchen App. und RUBNERSchen Verf. für Rußbestimmung angestellt und fand die Zahl der AITKENSchen Kondensationskerne pro cem größer in Königsberg als in London. Die Zahl der Kondensationskerne der Luft im Freien geht parallel der Schwärzung des RUBNERSchen Filters. Der größte Teil der eingeatmeten Rußpartikelchen wird wieder ausgeatmet. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 75. 383—97. 8/10. 1913. Königsberg. Hyg. Inst. d. Univ.)  
PROSKAUER.

**Wilhelm Frei**, *Versuche über Kombination von Desinfektionsmitteln*. Es wird die Theorie der Kombinationswrkg. von Desinfektionsmitteln erläutert und der Begriff der Iso- u. Heteroaddition u. der Verstärkung, bezw. Abschwächung erklärt. Die Kombinationswrkg. ließ sich zurückführen auf chemische Zusammensetzung, z. B. wurde die Abschwächung durch die Kombination von Kalilauge mit Salzsäure und mit Phenol untersucht. Verstärkungen durch derartige Vorgänge wurden nicht beobachtet. Auf physikalisch-chemischen Veränderungen beruht die Verstärkung der Phenolwrkg. durch Kochsalzzusatz; auf das Zusammenwirken unverändert gebliebener Substanzen ließ sich in 2 Fällen die Kombination nahe verwandter Stoffe, wie Phenol u. Kresol, Äthyl- und Methylalkohol (Isoaddition) nachweisen. Es wurde ein Beispiel für das Zusammenwirken bei Kombination verschiedenartiger Substanzen, wie Phenol und Salzsäure, Alkohol und Kalilauge, die eine Verstärkung hervorrufen, angeführt. Die Verstärkungswrkg. der Seifen beruht gleichfalls nicht auf einer gegenseitigen Beeinflussung der Substanzen in der Lsg., sondern sie kommt erst an der Bakterienzelle zum Vorschein. Sie beruht darauf, daß die Seife auf die Bakterien so einwirkt, daß die anderen Substanzen eine intensivere Wrkg. entfalten können. Die Wrkg. ist nur dadurch zu erklären, daß die Seife die Oberflächenspannung erniedrigt und dadurch den anderen Substanzen das Eindringen in die Zelle erleichtert. Die Oberflächenspannung ist aber insofern von Einfluß, als von ihr die Stärke der Absorption der Seife abhängt und damit der Grad der Wrkg. Die Wrkg. der Seife auf die Bakterien ist völlig von der

auf rote Blutkörperchen zu trennen. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 75. 431—96. 8/10. 1913. Göttingen. Hyg. Inst. d. Univ.)

PROSKAUER.

**E. Unger mann**, *Über die baktericide Wirkung des Perhydrits*. Das Perhydrit ist eine aus Perhydrol hergestellte ll. Verb. von  $H_2O_2$  und Carbamid; es besitzt 34—35 Gew.-Teile  $H_2O_2$ , also stellt seiner Zusammensetzung nach eine weitgehende Ähnlichkeit mit dem Hyperol dar. Bei Zimmertemp. entfaltet es sehr beachtenswerte desinfizierende Wrkg.; es tötet innerhalb 5 Minuten in einer 5%ig. Lösung (= 1,75%  $H_2O_2$ ) Staphylokokken und Diphtheriebazillen. Auch der sporenbildende *B. subtilis* wird in der gleichen Zeit von derselben Konzentration schon sehr stark beeinflußt und bei einer Einwirkungsdauer von 15 Min. gänzlich vernichtet. Das Perhydrit ist ein sehr brauchbares Desinfektionsmittel, das zumal beim Erwärmen auf Körpertemp. auch sehr schwer abzutötende Bakterien in verhältnismäßig schwacher Konzentration vollständig zu vernichten imstande ist. Empfindlichen Keimen gegenüber legt das Mittel noch in Konzentrationen von 1 : 100 bis 1 : 200 innerhalb der gleichen Zeit absolute keimtötende Kraft an den Tag, die bei Einw. von 15 Min. in einer Verdünnung von 1 : 300 noch wirksam ist. Bei 35° genügt eine 5 Min. lange dauernde Einw. der 5%ig. Lsg., um auch Heubacillen abzutöten, während empfindliche Keime noch bei Verdünnungen von 1 : 500, bei 15 Minuten währnder Einw. sogar noch bei 1 : 750 (0,047 Gew.-%  $H_2O_2$ ), vernichtet werden. Die Wrkg. des Mittels erreicht also innerhalb kurzer Zeit den Endtiter, der von KRUSZEWSKI als Grenze der desinfizierenden Wrkg. von  $H_2O_2$ -Lsgg. überhaupt bezeichnet wird. Es handelt sich also um ein Mittel, das die baktericide Wrkg. des  $H_2O_2$  in bisher nicht übertroffener Konzentration u. hochaktiver, dabei ausreichend haltbarer Form gebunden enthält, im Reagensglasvers. in 3%ig. Lsg. bei Zimmertemp. innerhalb 15 Min. die widerstandsfähigsten Keime zu vernichten imstande ist, eine Fähigkeit, die bei Erwärmung der Lsgg. auf 35° erheblich zunimmt und auch auf der Haut eine sehr deutliche, auf der Schleimbaut der Mundhöhle eine immerhin beachtenswerte baktericide Wrkg. entfaltet. (Hygien. Rdsch. 23. 1137 bis 1150. 1/10. 1913. Halle a. S. Hyg. Inst. d. Univ.)

PROSKAUER.

**L. Schwarz** und **G. Münchmeyer**, *Weitere experimentelle Untersuchungen über Luftozonisierung*. Unter den von Vf. gewählten Versuchsbedingungen wurde Schwefelwasserstoff mit Ozon in kürzerer oder längerer Zeit, je nach der Aktivität des verwendeten Ozons oxydiert.  $NH_3$  wurde nicht verändert, CO tritt mit Ozon in der angewandten Konz. innerhalb von 24 Stdn. nicht in Rkt.;  $SO_2$  tritt mit Ozon nur teilweise in Verbindung. Mercaptan wird bei Ggw. eines großen Überschusses von Ozon schnell zerstört. Skatol und Indol werden ebenfalls von einem großen Überschusse Ozon zersetzt; es entstanden dadurch Zersetzungsprodd. mit einem angenehm esterartigen, an Cumarin, bezw. Pyocyaneuskulturen erinnernden Geruch.

Zum Ozonnachweis empfehlen Vf. neutrale  $\frac{1}{10}$ -n. Jodkaliumlsg. oder alkal. Jodkaliumlsg. nach LECHNER, die direkt vor der Titration, die möglichst schnell auszuführen ist, angesäuert werden müssen. Bei Benutzung von aus Luft oder chemisch hergestelltem Ozon ist auf die Anwesenheit von Stickoxyden zu achten. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 75. 81—100. [17/7. 1913.] Hamburg. Staatl. Hyg. Inst. d. Freien- u. Hansestadt.)

PROSKAUER.

**Hans Hammerl**, *Die apparatlosen Formaldehydraumdesinfektionsverfahren, mit besonderer Berücksichtigung der Kalkschwefelsäuremethode*. Vf. hat mit dem Kalkschwefelsäureverf. sowohl in einem Kasten als auch in Räumen Verss. angestellt. Dann wurden Verss. sowohl mit Aluminiumsulfat und Kalk, als auch mit Kalk und  $KMnO_4$  ausgeführt, und Vf. schildert die Verss. und den Ausfall derselben.



(Arch. f. Hyg. 80. 334—73. [31/5. 1913.] Graz. Hyg. Univ.-Inst. u. Städt. Desinfekt.-Anst.)  
PROSKAUER.

**A. Hauswirth**, *Ein neues apparatloses Formaldehyd-Verdampfungsverfahren*. Dieses Verf., bei dem aus einer Mischung von kohlensaurem Kalk, Formalin, Methylalkohol, durch Zusatz von W. zur Schwefelsäure Formaldehyd entwickelt wird, bildet eine wertvolle Bereicherung der Raumdesinfektion. Infolge seiner Wirksamkeit, seiner Ungefährlichkeit, der überall möglichen Anwendung und seiner Billigkeit dürfte das Verf. berufen sein, die trotz ihrer unbedingten Notwendigkeit heute noch sehr vernachlässigte Wohnungsdesinfektion allgemein einführbar zu machen. (Dtsch. med. Wochenschr. 39. 1878—80. 25/9. 1913. Bern. Inst. f. Hyg. u. Bakt.)  
PROSKAUER.

**Hirschbruch und L. Levy**, *Die Tiefenwirkung der Desinfektion mit Formaldehyddämpfen*. Die frühere Annahme, daß Formaldehyd nur oberflächlich wirkt, kann nicht bedingungslos aufrecht erhalten werden. Für experimentelle Unterss. eignen sich alte und häufig gewaschene Stoffe nicht. Infolgedessen sind die Tiefenerfolge der Formaldehyddämpfe bei alten Stoffschichten nur manchmal gleich gute wie mit neuem Stoff. Eine kontinuierliche Flüssigkeitsschicht, die sich in den Stofflagern befindet, hindert das Eindringen des Formaldehyds und seine Wirksamkeit. — Von den beiden Desinfektionsmethoden hat das Straßburger Verf. eine viel geringere Tiefenwrkg. als das Breslauer Verf. Bei Flanell erreichte das erstere in 7 Stdn. noch nicht einmal dieselbe Wrkg. wie das letztere. Die große Menge Formaldehyd nach dem Breslauer Verf. hat sowohl in  $3\frac{1}{2}$ , wie 7 Stdn. viel tiefer auf Nessel-schichten eingewirkt als die kleine Menge. Für Flanell blieb die Tiefenwrkg. der kleinen wie der großen Formaldehydmenge gleich. Dagegen gelang es, diese Wrkg. auch gegenüber dem Wollstoff zu verstärken, entweder durch Verlängerung der Desinfektionszeit für die große Formaldehydmenge bis auf 24 Stdn. oder durch Verdoppelung der großen Formaldehydmenge bei 7-stdg. Versuch. Bei der Verdampfung von 10 cem Formaldehyd pro cbm Raum nebst der dazu gehörigen Wassermenge werden Typhusbacillen hinter 30 Nessel- oder 15 Flanellschichten desinfiziert; dies entspricht einer Tiefenwrkg. von 1,5, bzw. 0,9 cem. Auch bei der gewöhnlichen Formaldehyddesinfektion nach FLÜGGE (5 cem pro cbm Raum) wird eine nicht unerhebliche Tiefenwrkg. bei 7-stdg. Versuchsdauer erreicht, nämlich 30 Nessel- oder 10 Flanellschichten, d. h. 1,5—0,6 Tiefenwrkg. Für eine praktische Benutzung der Formaldehyddesinfektion bei Gegenständen, die nur oberflächlich oder nicht sehr tief mit Typhusbacillen infiziert sind, müssen die Gegenstände rechtzeitig vor der Desinfektion frei aufgehängt werden, um zimmertrocken zu werden. (Arch. f. Hyg. 80. 310—33. 22/5. 1913. Metz. Kais. Bakt. Landesanst. f. Lothringen.)  
PROSKAUER.

**Hugo Kühl**, *Die entwicklungshemmende und die baktericide Wirkung des Liquor Aluminiumi acetici*. Die essigsäure Tonerde besitzt im Vergleich mit anderen Desinfektionsmitteln des Arzneischatzes nur ganz geringe entwicklungshemmende Kraft. Das frisch dargestellte Präparat hat eine größere entwicklungshemmende Kraft als das alte, in seiner Zus. veränderte. Im allgemeinen sind die entwicklungshemmende und die baktericide Wrkg. des Präparates gering, und auch in letzterer Beziehung ist das frische, völlig unzers. wirksamer als das alte. Trotzdem ist die essigsäure Tonerde als Antisepticum sehr geeignet; die 1%ige Lsg. eines guten Präparates reicht vollständig aus. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 75. 49—54. [17/7. 1913.] Kiel.)  
PROSKAUER.

**Max Oker-Blom**, *Über die keimtötende Wirkung des ultravioletten Lichtes in klarem, getrübbtem und gefärbtem Wasser*. In bezug auf die Leistungsfähigkeit des

Trinkwassersterilisators, Type NOGIER-TRIQUET M5, mit dem die Verss. angestellt wurden, hat sich herausgestellt, daß, wenn das zu bestrahlende W. (Berner Leitungswasser) vollkommen klar u. farblos ist, Sterilität bezüglich der angewandten Testkeime zu erzielen ist bei einer Durchflußgeschwindigkeit des W. von etwa 50—90 l pro Stunde und einem Bakteriengehalt von etwa 10 000 Keimen im ccm. Bei dem gleichen Keimgehalt und einer Durchflußgeschwindigkeit von 180 l pro Stunde ist hingegen kein steriles W. zu erhalten, ebenso wenig bei einem Keimgehalt von 99—160 000 Keimen pro ccm u. einer verminderten Durchflußgeschwindigkeit von nur 50 l pro Stunde. Die Wasserteilchen müssen in gleicher Reihenfolge eintreten und wieder austreten. Die Lage der Lampe und die aus mehreren verschieden gerichteten Stäben bestehende Lampenarmatur ist ebenfalls geeignet, die gewünschte regelmäßige Bewegung des W. im Zylinder zu beeinträchtigen. Da die Erfahrung zeigt, daß der NOGIER-TRIQUETSche App. in den ersten Minuten, nachdem er gefüllt und in Betrieb gesetzt ist, im allgemeinen kein sicher steriles W. zu liefern vermag, ist anzuraten, die Lampe zunächst während einer oder mehrerer Minuten bei gefülltem Zylinder, aber ohne Zufluß brennen zu lassen und erst dann W. hindurchzuschicken.

Im Verhalten verschiedener Organismen gegenüber der Wrkg. der ultravioletten Strahlen haben die zu den Unterss. herangezogenen Testbakterien, u. zwar *B. coli commune*, *B. paratyphi B* u. *Vibrio El-Tor* und der sporenhaltige *B. peptonificans* keine größeren Unterschiede aufzuweisen gehabt. Dagegen waren die Wasserbakterien gegen die vernichtende Wrkg. des ultravioletten Lichtes widerstandsfähiger als die zur Anwendung gelangten Testbakterien. — Die durch Ton hervorbrachte Trübung des W. setzt die keimvernichtende Wrkg. des ultravioletten Lichtes herab. Größere Mengen steriles W. wurden bei einem Trübungsgrade noch erzielt, der nur etwa 0,033 BaCl<sub>2</sub> im Liter (Durchsichtigkeitshöhe: 10,6 ccm) entsprach. Erst ein Trübungsgrad, der etwa 0,2 BaCl<sub>2</sub> im Liter gleichkommt, scheint die keimvernichtende Wrkg. des App. ganz aufzuheben. Wenn das zu bestrahlende W. mit großen Mengen Torfauzug versetzt wird, so nimmt die keimtötende Wrkg. des ultravioletten Lichtes ab; bei geringen Beimengungen von Torfauzug hat die Bestrahlung dennoch eine außerordentlich starke baktericide Wrkg. Eine nicht allzu große Menge von Huminsubstanzen in dem zu behandelnden W. beeinträchtigt also die sterilisierende Wrkg. der Bestrahlung nicht besonders. Das keimtötende Vermögen der ultravioletten Strahlen scheint unter dem Einfluß der Bariumsulfattrübung u. der Vesuvinfärbung keineswegs zu leiden. Es fragt sich nun, inwieweit diese sterilisierende Wrkg. sich für praktisch-hygienische Zwecke verwerten läßt. Jedenfalls scheinen die Versuche dafür zu sprechen, daß die Wassersterilisation mit Hilfe des violetten Lichtes zu den wirksamsten Maßnahmen der Zukunft gehören wird. (*Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh.* 74. 197—241. Bern. Inst. f. Hyg. u. Bakter.) PROSKAUER.

**Max Oker-Blom**, *Über die Wirkungsart des ultravioletten Lichtes auf Bakterien.* Die neueren Verss. des Vfs. zeigen, daß die keimvernichtende Wrkg. der ultravioletten Strahlen nicht in einer Salpetersäure-, bezw. Ozon- oder Wasserstoffsuperoxydwrkg. begründet, sondern als eine direkte Wrkg. der kurzwelligen Strahlen auf die Bakterien, bezw. auf das lebende Protoplasma aufzufassen ist. Hiermit ist aber keineswegs gesagt, daß nicht diese Wrkg. event. von nebenher unter dem Einfluß des ultravioletten Lichtes sich vollziehenden chemischen Prozessen sekundär gefördert oder auch nachteilig beeinflußt werden könnte. (*Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh.* 74. 242—47. Bern. Inst. f. Hyg. u. Bakt. d. Univ.) PROSKAUER.

**A. Friedmann**, *Vergiftungserscheinungen durch Zinn nach dem Genuß von Konservenspargel.* Vf. berichtet über einen Fall von Vergiftung, der auf den zwei-

maligen Genuß zu verschiedenen Zeiten von Spargel zurückzuführen war und nur diejenigen Personen betraf, die den Spargel genossen hatten. Die erste Büchse enthielt 0,00874 g Zinn u. die zweite Büchse 0,003428 g Zinn, in unfiltriertem Zustande 0,002 g. Die bakteriologische Unters. ergab ein negatives Resultat, ebenso die serologische. Vf. kann den Umstand, daß eine solche Schädigung bei der großen Ausdehnung des KonservengenusSES nicht häufiger vorkommt, nur durch die Annahme erklären, daß bei dem einzelnen Menschen tatsächlich eine besondere Empfindlichkeit gegen kleine Zinnmengen gegeben ist. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 75. 55—61. [17/7. 1913.] Königsberg. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

**W. Rullmann**, *Rückblicke auf die milchhygienischen Forschungen der letzten 12 Jahre*. Vf. erwähnt die Arbeiten von FLÜGGE, von HÜPPE, von SOXHLET, PETRUSCHKY, ESCHERICH u. a., äußert sich über die Pasteurisierung der Milch und die mit den pasteurisierten Proben angelegten Plattenkulturen. Er erwähnt der Eutertuberkulose u. der Pseudotuberkelbakterien. Die berechnete Forderung der modernen Milchhygiene, nicht allein eine von pathogenen Keimen freie, sondern überhaupt eine keimarme Rohhandelsmilch zu erzielen, wird anerkannt. Ebenso werden die Milchleukoeytenprobe von TROMMSDORFF besprochen u. die Methoden der Feststellung der Keimzahl wie das PETRUSCHKYSche Verf. des Kolliters und des Termophilentiters. Das letztere gab keine besseren u. exakteren Zahlen als die Agarplattenmethode. Vf. behandelt dann die Pathogenität der isolierten Streptokokkenstämme, den Enzymgehalt der Milch und kommt zu dem Schluß, daß die letzten 12 Jahre uns über das wichtigste und allgemein am meisten verwendete Nahrungsmittel, „die Milch“, eine ansehnliche Erweiterung der Kenntnisse gebracht hat, und daß die milchhygienischen Unters. heutigentags ein wichtiges Arbeitsgebiet der Hygiene darstellen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 71. 165—82. 4/10. [18/7.] 1913. Darmstadt.) PROSKAUER.

**Herman C. Lythgoe**, *Eigenschaften der Milch von Massachusetts, festgestellt durch das staatliche Gesundheitsamt*. Nach Verss. des Vfs. kommen für die Begutachtung von Milch in hygienischer Beziehung hauptsächlich die Reduktaserk., die Peroxydaserk. und die Fällungsrk. mit 68%ig. A. in Betracht. Die Peroxydaserk. versagt bei pasteurisierter Milch, während die Reduktaserk. noch brauchbare Resultate liefert. Frische Milch koaguliert nicht auf Zusatz von einem gleichen Vol. 68%ig. A. Betreffs Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 922—27. November. [14/8.] 1913. Boston. Gesundheitsamt für Massachusetts. Lab. of Food and Drug Inspection.) GRIMME.

**Adolf Günther**, *Ergebnisse der amtlichen Weinstatistik. Berichtsjahr 1911/12. Teil I. Weinstatistische Untersuchungen*. Auf den Charakter des Weinjahres 1911 als eines im allgemeinen guten im Sinne der weingesetzlichen Bestst. ist die außerordentliche Steigerung in der Zahl der untersuchten Weine zurückzuführen. Während die vorjährige Statistik über die Unterss. von etwa 7000 Traubenmosten des Jahres 1911 berichtete, gibt die vorliegende Statistik ein Bild von der eingehenden Zusammensetzung von fast 2000 Weinen des gleichen guten Jahrganges. Von Traubenmosten des Jahres 1912 sind gegenüber dem Vorjahre rund 700 Proben weniger untersucht worden, da dieses Jahr keinen Anlaß gab, die Zahl der Mostunterss. noch weiter zu steigern.

Die Kommission für die amtliche Weinstatistik hatte in 11 Fragen zu behandeln. Unter andern äußerte sich Oméis über Verss. mit 1911er Frankenwein betreffend den Säurerückgang in gezuckerten und ungezuckerten Weinen. Sämtliche Weine waren selbst hergestellt und naturrein. Der Säureabbau war durchweg

nur sehr gering, und betrug bis 6,6 ‰. Daß aber ein Rückgang stattgefunden hatte und die Säureminderung nicht nur der Weinsteinausscheidung zuzuschreiben war, ließ der Gehalt an Milchsäure erkennen. Da die Moste infolge des hohen Reifegrades der Trauben nur wenig Apfelsäure enthielten, so konnte der biologische Säureabbau naturgemäß nur gering sein. Bei dem einen Wein zeigte sich ungefähr der gleiche Säuregehalt wie beim unvergorenen Most. Dies wird dadurch erklärt, daß die Menge der bei der Gärung entstandenen Bernsteinsäure einschließlich der flüchtigen Säure der Menge des ausgeschiedenen Weinsteins zuzüglich des Säureverlustes durch den biologischen Säurezerfall das Gleichgewicht hielt. Bei dem 1911er Wein wurde weiter geprüft, welchen Einfluß ein frühes Ablassen auf den Säureabbau hat. Es zeigte sich, daß der Säureabbau durch das frühe Ablassen bei vollständiger Zurücklassung des Trubs in merklicher Weise gehemmt wurde. Auch schmeckte der Wein, der zur normalen Zeit abgelassen war, milder als der später abgestochene.

Im Anschluß daran berichtete **Wellenstein** über den *Säurerückgang in Moselweinen*.

Über die Festsetzung einer Grenzzahl für den Gehalt der Weine an  $SO_2$ , berichtet **Kerp**. Seine Vorschläge gingen dahin, die Höchstmenge für den zulässigen Gehalt der deutschen Konsumweine an  $SO_2$  auf 200 mg gesamte und 50 mg freie  $SO_2$  im l zu normieren. Nur Konsumweine, die in den Verkehr gelangen, sollen von dieser Regelung betroffen werden. Als Konsumweine sind diejenigen Weine anzusehen, deren Alkoholgehalt, vermehrt um die dem noch vorhandenen unvergorenen Zucker entsprechende Alkoholmenge nicht mehr beträgt als 10 g in 100 ccm Wein. Für die Weine mit höherem Alkoholgehalt, für Ausschankweine, sowie für ausländische Weine ist vorerst von einer Begrenzung des Gehaltes an  $SO_2$  abzusehen. Von einer Begrenzung des Gehalts an  $SO_2$  für Traubenmoste u. Traubenmaischen ist ebenfalls abzusehen. Zu dieser Frage sprachen noch **Stern** über die Qualitätsweine der Nahe, ferner **Krug** u. **Schätzlein** über die Qualitätsweine der Pfalz an  $SO_2$ , ferner **Kulisch** über den Gehalt der elsässischen Weine an  $SO_2$ , ferner **Meyerhofer** über die Ausschankweine Rhein Hessens u. **Meißner** über diejenigen Württembergs, worauf sich **Kerp** über die *Halbbarkeit wässriger Lösung von schwefliger Säure* äußerte. Die Versuche haben gezeigt, daß es sich empfiehlt, Schwefligsäurelösungen in gut gefüllten, gut verschlossenen Stöpselflaschen im Keller und nur in solchen Mengen aufzubewahren, die zu jedesmaligem Gebrauche benötigt werden, um zu verhüten, daß nur teilweise gefüllte Flaschen für einen späteren Gebrauch aufbewahrt werden, da ihr Gehalt an  $SO_2$  sehr schnell abnimmt. Nach **PAUL** geht der Gehalt an schwefliger Säure um so mehr zurück, je größer die Verdünnung und je geringer die Flüssigkeitsmenge in der Flasche ist. Über die *Verwendung wässriger Lsgg. von schwefliger Säure in der Kellerwirtschaft* machte **Kulisch** einige Mitteilungen. Die Kommission beschloß, diese Frage durch Fortsetzung entsprechender Verss., besonders in der Praxis, weiter zu klären und sie zum Gegenstand späterer Erörterungen zu machen. — **Omeis** berichtete über seine *Verss. an Jungweinen*. Aus seinen Versuchen ergab sich auch, daß der Gehalt an  $SO_2$  im Wein bei der Lagerung nach und nach zurückgeht. Bemerkenswert war, daß auch der Wein, bei welchem die Fässer keinen Einbrand erhielten, einen nicht unbeträchtlichen Gehalt an gebundener schwefliger  $SO_2$  aufwies; hier ist die  $SO_2$  durch Reduktion der im Weine vorhandenen  $H_2SO_4$  bzw. der schwefelsauren Verbb. durch Hefe oder andere Organismen entstanden.

**Kulisch** und **Wellenstein** äußern sich über die Auslegung des § 3 des Weingesetzes, wobei eine Aussprache der Kommission über die Auslegung dieses Paragraphen stattfand.

**Krug** berichtete über den Gehalt der Weine, insbesondere an flüchtiger Säure,

namentlich bei ausländischen Weinen. Nach den Ergebnissen der Unterss. haben von 1642 Proben 1296, also mithin 78% weniger als 0,12 bzw. 0,09 g Essigsäure in 100 ccm enthalten. STERN wies darauf hin, daß nach seiner Erfahrung ausländische herbe Weine mitunter einen verhältnismäßig hohen Gehalt an flüchtiger Säure von etwa 0,14—0,16 g in 100 ccm besitzen. SÜSS hat bei ausländischen Dessertweinen wiederholt 0,2—0,3, bei italienischem Rotwein 0,2 g u. etwas mehr flüchtige S. in 100 ccm festgestellt. Die Kommission beschloß, über diese Frage bei Gelegenheit der Unterss. der ausländischen Weine eingehendere Erhebungen anzustellen.

Von der Heide berichtete über den *Einschluß der Zuckerkonzentration auf die Bildung der flüchtigen Säure bei der alkoh. Gärung*. In Gemeinschaft mit KROEMER hat er Verss. angestellt, wie sich die Menge der bei der Mostgärung bildenden flüchtigen S. mit steigendem Zuckergehalt ändert.

Günther berichtete über die von KOEPKE angestellten Verss. zur Nachprüfung des Verf. von DENIGÈS zum Nachweis der Citronensäure in Wein. Das Verf. beruht auf der Oxydation der Citronensäure mit  $\text{KMnO}_4$  zu Acetondicarbonsäure, die mit Mercurisulfat eine in W. unl., sehr voluminös sich abscheidende Verb. bildet. Zur Ausführung werden 10 ccm Wein mit 1—1½ g Bleisuperoxyd geschüttelt und mit 2 ccm einer Hg-Lsg. versetzt, die durch Auflösung von 5 g Quecksilberoxyd in 20 ccm konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und 100 ccm W. hergestellt ist. Die Fl. wird dann filtriert, 5—6 ccm des Filtrates werden zum Sieden erhitzt und tropfenweise mit 2%ig.  $\text{KMnO}_4$  versetzt. N. Weine geben hierbei eine ganz geringfügige, schleierartige Trübung, angeblich infolge der Ggw. von Citronensäure; bei Ggw. von 10 mg soll eine ausgesprochene Trübung eintreten, bei mehr als 40 mg sich ein flockiger Nd. bilden. Die Menge des zugesetzten  $\text{KMnO}_4$  beeinflußt die Rk. merklich, ein großer Überschuß davon muß vermieden werden, da sich sonst leicht Manganoxyde abscheiden, die eine Rk. vortäuschen können. Am günstigsten erwies sich der Zusatz von  $\text{KMnO}_4$  bis zur an der Einfallstelle der Tropfen eben beginnenden Trübung oder Violettfärbung, die beim Umschütteln wieder verschwindet. Bei der Prüfung mehrerer Weine, denen Citronensäure nicht zugesetzt war, fiel die Rk. meist schwach positiv aus, es zeigten sich geringe Trübungen, die sich nach einiger Zeit zu feinen Flocken zusammenballten. Von Stoffen, die die Rk. zu stören vermögen, sind außer den von DENIGÈS genannten Chloriden, Bromiden und Jodiden die organischen SS. zu nennen, sowie  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Das Verf. wird zweckmäßig in folgender Weise ausgeführt: 10 ccm Wein werden mit etwa 1 g Tierkohle geschüttelt, in sd. Wasserbade erwärmt u. filtriert. Etwa 6 ccm des klaren Filtrates werden mit einer Lsg. von 5 g HgO in 100 ccm W. und 20 ccm konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zum Sieden erhitzt u. wieder filtriert. Die Lsg. wird tropfenweise so lange mit einer 2%ig. Lsg. von  $\text{KMnO}_4$  versetzt, als Entfärbung ohne Abscheidung von Manganoxyden eintritt. Ein etwaiger Überschuß von  $\text{KMnO}_4$  wird durch  $\text{H}_2\text{O}_2$  und Erwärmen beseitigt. Eine bei der Oxydation auftretende starke, weiße Trübung, die sich bald als farbloser, flockiger Nd. absetzt, zeigt die Ggw. von Citronensäure an. Im Anschluß hieran berichtete Meyerhofer über das gleiche Verf. nach SCHINDLER.

Günther macht Mitteilung über die Beurteilung der gespritzten Moste ausländischer Herkunft und die Beurteilung von Samoswein. Es schließen sich an diese Berichte diejenigen über die Untersuchung der Weine der einzelnen Bundesstaaten an:

Für Preußen von der Heide für den Rheingau, für das Rheinthale unterhalb des Rheingaus, für das Gebiet der Nahe, Mosel, Saar und Ahr, sowie auch für das ostdeutsche Weinbaugebiet.

Von Stern für das Weinbaugebiet der Nahe und des Glanz, des Rheinthal links- und rechtsrheinisch unterhalb des Rheingaus.

Von Petri für das Gebiet der Mosel, des Rheins u. der Ahr, von A. Wellenstein für das Gebiet der Obermosel und Mittelmose, der Saar, des Ruwer u. der Lieser. — Bayern von C. H. Omeis, Franken, von Krug für die Pfalz. — Kgr. Sachsen von Süss. — Württemberg von B. Meisner. — Baden von F. Mach und A. Stang. — Hessen von Meyerhofer für Rheinhessen und von Weller für die Bergstraße und Odenwald. — Elsaß-Lothringen von P. Knlich, für Ober-Elsaß, Unter-Elsaß und Lothringen, und von C. Amthor und P. Krauss dsgl. — Ein Anhang gibt uns an den Umfang des Weinverschnittgeschäftes im deutschen Zollgebiet für 1912. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 46. 1—207. Berlin.) PROSKAUER.

*Ergebnisse der amtlichen Weinstatistik. Berichtsjahr 1911—1912, Teil II. Moststatistische Untersuchungen. Berichte der beteiligten Untersuchungsstellen, gesammelt im Kaiserlichen Gesundheitsamte.* Es berichten dieselben Berichtersteller, welche für Wein berichtet haben, auch für Most. Aufgeführt sind als Staaten Preußen, Bayern (hier hat noch Schätzlein über die Unterss. der chemischen Station der Kgl. Lehr- und Vers.-Anstalt für Wein- und Obstbau in Neustadt a/H. berichtet). Dann finden sich die Berichte für das Königreich Sachsen, für Württemberg, für Baden, Hessen und Elsaß-Lothringen. Im Anhang sind Notizen für die Weinmosternte im Jahre 1912 vorhanden. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 46. 208 bis 523. Berlin.) PROSKAUER.

Adolf Günther und Jodokus Fiehe, *Beiträge zur Kenntnis der nordspanischen Weine aus den katalonischen Provinzen. 1. Mitteilung.* Vf. teilen in einer Tabelle die Zus. dieser Weine mit und außerdem diejenige von Panadéswein, welcher in Koblenz untersucht worden ist. Es findet sich in der Abhandlung die Beurteilung der Weine aus der Provinz Barcelona u. des Panadésgebietes von Barcelona durch FILANDEAU. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 46. 524—35. Berlin. Kais. Gesundh.-Amt.) PROSKAUER.

Theodor Omeis, *Versuche und Untersuchungen zur Erforschung des freiwilligen Säurerückganges im Weine.* Der biologische Säureabbau war bei den Weinen kein erheblicher. Derselbe ist auf das Konto der Weinsteinausscheidung zu setzen. Bei allen Versuchsweinen ist der biologische Säureabbau schon bis zum ersten Abstiche im wesentlichen vollendet gewesen. Er wurde durch das sehr frühe Ablassen von der Hefe, wenn diese sauber, d. h. unter vollständiger Zurücklassung des Hefetrubes ausgeführt wurde, in mäßiger Weise gehemmt. Die Hemmung hat ihren Grund offenbar darin, daß die im Hefegeläger befindlichen säureumwandelnden Bakterien entfernt wurden, ohne daß sie ihre Tätigkeit vorher in dem Weine hatten voll ausüben können.

Die Milchsäure hat im Verlaufe der ersten 2 Jahre der Lagerung keine Veränderung oder Umbildung erfahren. Weder bei dem im geheizten Keller, noch im nicht geheizten zur Vergärung gekommenen Weine wurde ein weiterer biologischer Säureabbau, bezw. ein weiterer Säurerückgang konstatiert. Weitere Verss. erstreckten sich auf die Prüfung der Frage, ob bei einem Weine infolge starken Schwefelns des Abstichfasses der biologische Säureabbau gehemmt worden ist, u. nach weiterer einjähriger Lagerung ein nachträglicher biologischer Säureabbau stattfindet, sowie darauf, ob der Wein mittels reinen gefällten koblen-säuren Kalkes stärker entsäuert werden kann. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 46. 536—43. Würzburg. Landw. Kreisvers.-Station.) PROSKAUER.

Th. Omeis, *Versuche und Untersuchungen über die Aufnahme von schwefliger Säure durch den Wein infolge des Schwefelns der Fässer bei den einzelnen Abstichen.*

Bei den verschiedenen Schwefelungsgraden zeigten die Versuchsweine nach dreimaligem Abstiche einen Gehalt an gesamtschwefliger S. von 56, bzw. 80 mg pro l und einen Gehalt an freier schwefliger S. von 19,9, bzw. 25 mg pro l. Der Gehalt an  $\text{SO}_2$  war hier somit nur ein mäßiger. Bei starker Schwefelung war der Gehalt des Weines an  $\text{SO}_2$  zur genannten Zeit schon ziemlich hoch, denn er betrug 128 mg an gesamter schwefliger S. und 59,5 mg freie  $\text{SO}_2$ . Bei der Lagerung des Weines verringert sich der Gehalt an  $\text{SO}_2$  nach und nach wesentlich. Die Weine, welche eine einjährige Lagerung durchgemacht haben, bleiben weiter auf Lager, und wird über die weiteren Versuchsergebnisse berichtet werden. (Arbb. Kais. Gesundheits-Amt 46. 544—51. Würzburg. Landw. Kreisvers.-Station.) PROSKAUER.

**Schätzlein**, *Der Gehalt der Pfälzer Weine an schwefliger Säure*. In Weinen, deren Alkoholgehalt, vermehrt um die aus dem unvergorenen Zucker berechnete Alkoholmenge, mehr als 10 g in 100 ccm beträgt, ist der Gehalt an gesamter  $\text{SO}_2$  ein sehr schwankender. Er liegt bei den 11 untersuchten Weinen zwischen 44,6 und 545,4 mg. Die freie  $\text{SO}_2$  beträgt 4,6 und 36,1 mg. Auch bei den übrigen 49 Weinen schwankt der Gehalt an gesamter schwefliger S. bedeutend, nämlich zwischen 17,4 und 301,1 mg. Die freie  $\text{SO}_2$  bewegt sich in normalen Grenzen. (Arbb. Kais. Gesundheits-Amt 46. 552—55. Neustadt a/H. Kgl. Lehr- u. Vers.-Anstalt für Wein- u. Obstbau.) PROSKAUER.

**L. M. Tolman** und **E. H. Goodnow**, *Untersuchungen über die Zusammensetzung von Apfelweinessig, hergestellt nach dem Generatorverfahren*. Auf Grund umfassender, durch zahlreiche Tabellen erläuteter Verss. kommen die Vff. zu nachstehenden Schlußfolgerungen: Nach dem Generatorverf. hergestellter Apfelweinessig hat eine sehr einheitliche Zus. Das fertige Produkt unterscheidet sich vom Ausgangsmaterial vor allem durch das Verschwinden der nichtflüchtigen SS., die proportional der Essigsäurebildung zurückgehen. Im Generatorverf. entstehen merklige Mengen von Pentosanen. Die nicht aus Zucker bestehende Trockensubstanz des Apfelsaftes bleibt unangegriffen, so daß z. B. die Best. des Glycerins wertvolle Anhaltspunkte gibt. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 928—33. Nov. [18/8.] 1913. Washington. U. S. Dep. of Agriculture, Bureau of Chemistry.) GRIMME.

**E. Carlinfanti** und **S. Scelba**, *Über die beiden wichtigsten künstlichen Süßstoffe Saccharin und Dulcin*. Entgegen den Angaben CONDELLIS (Boll. Chim. Farm. 52. 639; C. 1913. II. 1768) halten die Vff. ihre Behauptungen über die Unveränderlichkeit des Saccharins in Nahrungsmitteln voll und ganz aufrecht. (Boll. Chim. Farm. 52. 711—13. 15/10. 1913. Rom. Chem.-pharm. Inst.) GRIMME.

## Medizinische Chemie.

**H. Dold** und **A. Rados**, *Die Bedeutung des Anaphylatoxins und des art- und körpereigenen Gewebesaftes für die Pathologie, speziell die des Auges*. Arteigenes Serum ruft am Auge keinerlei Entzündungserscheinungen hervor. Bakterienschwemmungen, bezw. Extrakte erzeugen am Auge erst nach 4—8 Stdn. erkennbare Entzündungen. Dagegen ruft anaphylatoxinhaltiges homologes Serum, gewonnen durch Digestion von 1—2 Ösen abgetöteter Prodigiosusbacillen mit 3—4 ccm frischem Kaninchenserum, in Mengen von 0,1 ccm in das Kaninchenaugauge eingeführt, eine schon nach 15 Min. erkennbare starke Entzündung hervor. Das anaphylatoxinhaltige Serum wirkt selbst nach 1-stdg. Erhitzung auf  $56^\circ$  und in sehr starken Verdünnungen noch deutlich entzündungserregend; dasselbe gilt für das Meer-

schweinechen. Die Wrkg. des im Konjunktivalsekret n. vorkommenden Anaphylatoxins kommt erst bei einer Verletzung des Auges zur Geltung. Es besteht also die Möglichkeit einer reinen, nicht infektiösen „Inflammatio anaphylatoxica“. Arteigener und körpereigener Gewebesaft (von Kaninchenhornhaut u. Kaninchenlunge) ruft ebenfalls eine rasch eintretende und intensive Entzündung hervor. Der Gewebesaft besitzt also außer den bekannten Komponenten (gerinnungserregende und Kachexie erzeugende Komponente) noch ein entzündungserregendes Agens, welches im Gegensatz zu dem gerinnungserregenden ziemlich thermostabil ist und mindestens eine  $1\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzung auf  $56^\circ$  verträgt. Der Nachweis einer entzündungserregenden Wrkg. des art- und körpereigenen Gewebesaftes wirft neues Licht auf die Pathogenese der traumatischen sterilen Entzündungen. (Dtsch. med. Wochenschr. 39. Nr. 31. 7 Seiten. Straßburg. Inst. f. Hygiene u. Bakteriologie. Sep. v. Vf.)

PROSKAUER.

Heinrich Zellner und Hans Wolff, *Über die Ursachen der Hauterkrankungen im Buchdruckgewerbe*. Durch Hauterkrankungen im Buchdruckgewerbe haben Vf. sich veranlaßt gesehen, eine Reihe von Materialien, wie Terpentinöl u. Terpentinölersatz, Petroleum, Kienöl und Laugen, zu analysieren, um der Ursache dieser Vergiftung nachzugehen u. Abhilfe zu schaffen. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 75. 69—80. [17/7.] 1913. Öffentl. Lab. Berlin.)

PROSKAUER.

Jacques Loeb und Hardolph Wasteneys, *Narkose und Sauerstoffverbrauch*. Die Arbeit enthält Verss. an Fischembryonen und Medusen zur Entscheidung der Frage, ob *Narkose* — d. h. reversible Unempfindlichkeit gegen die stärksten Reize — durch Herabsetzung der Oxydationsgeschwindigkeit bestimmt ist. Die Ergebnisse lauten, nach der von den Vf. gegebenen Zusammenfassung folgendermaßen. Zur Herbeiführung der Unempfindlichkeit bei Fischembryonen (*Fundulus*) durch direkte Hemmung der Oxydationen mittels KCN ist eine Herabsetzung der Oxydationsgeschwindigkeit auf  $\frac{1}{14}$  des normalen Wertes während längerer Zeit nötig; Herabsetzung auf  $\frac{1}{9}$  ist unwirksam. Im Gegensatz hierzu kann man durch Chlf. tiefste Narkose erzeugen, ohne daß die Oxydationsgeschwindigkeit in bemerkenswertem Grade herabgesetzt wird. Ebenso wird durch Ä. oder Butylalkohol Unempfindlichkeit gegen starke Reize erzeugt, die Oxydationsgeschwindigkeit jedoch um nicht mehr als 26% vermindert. Endlich tritt bei Medusen die Aufhebung der Motilität und Reaktionsfähigkeit bei direkter Oxydationshemmung mittels KCN erst bei einer 3—6 mal so starken Oxydationshemmung ein, als die Narkose mittels Äthylurethan. Diese Resultate, die im gleichen Sinne ausfallen wie die früheren von WARBURG (Ztschr. f. physiol. Ch. 66. 305; C. 1910. II. 484) und von den Vf. selbst (Journ. of Biol. Chem. 14. 517; C. 1913. II. 702) lassen folgende Schlüsse zu. Die Narkose mittels Chlf., Ä., Alkoholen, Chloralhydrat, Urethan und anderen spezifisch narkotischen Mitteln wird nicht durch Verringerung der Oxydationsgeschwindigkeit bedingt. Da, wo eine solche unter der Einw. der Narkotica gelegentlich beobachtet wird, ist sie entweder eine Folge der durch die Narkose bewirkten Untätigkeit der Muskeln (oder anderer Organe) oder eine Nebenwrkg., die mit der Herbeiführung der Narkose in keinem notwendigen Zusammenhang zu stehen braucht. (Biochem. Ztschr. 56. 295—306. 23/10. [24/9.] 1913. New-Jork. ROCKEFELLER Inst. for Medical Research.)

RIESSER.

## Pharmazeutische Chemie.

B. Wasicky, *Zur biologischen Prüfung der Arzneimittel*. (Vgl. Ztschr. Allg. Österr. Apoth.-Ver. 51. 189; C. 1913. II. 74.) Vf. berichtet insbesondere über die



Ergebnisse der von ihm nach den Angaben KOBERTS angestellten hämolytischen Unterss. der *Quillaja*, *Senega*, *Herniaria* u. *Sarsaparilla*. Frische u. alte Quillaja zeigten den hämolytischen Index 1 : 5000 bis 1 : 10000; die Droge ist sehr gut haltbar. Gute Senega zeigte den Index 1 : 2000, alte einen solchen von 1 : 500; die Droge verliert also beim Aufbewahren an Wirksamkeit. *Herniaria* verhielt sich ähnlich wie Senega. Frische Honduras-Sarsaparilla wies den Index 1 : 500 bis 1 : 600, 50 Jahre alte den Index 1 : 80, frische Veracruz-Sarsaparilla den Index 1 : 250, 50 Jahre alte den Index 1 : 100, Jamaica-Sarsaparilla den Index 1 : 50, eine 50 Jahre alte Tampico-Sarsaparilla den Index 1 : 500 auf. Einige Apothekennuster von Sarsaparilla hämolytierten gar nicht. (Pharm. Post 46. 989—91. 12/11. 1913. Vortr. a. d. 85. Vers. Deutsch. Naturf. u. Ärzte in Wien.) DÜSTERBEHN.

C. Griebel, *Ergebnisse der Untersuchung von Heilmitteln, Geheimmitteln, kosmetischen und ähnlichen Mitteln*. (Forts. von Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 24. 614 u. 687; C. 1913. I. 123 u. 324.) Angabe der Zus. von 85 solcher Mittel mit Ausnahme zahlreicher Menstruationsmittel, soweit sie lediglich aus den bekannten Destillaten u. aus Kamillenpulver bestanden. (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 26. 442—50. 1/11. [23/9.] 1913. Staatl. Nahrungsmittelunters.-Anst. für die im Landespolizeibezirke Berlin bestehenden Kgl. Polizeiverwaltungen.) RÜBLE.

P. Bohrisch, *Natrium carbonicum siccum*. Das Präparat des DAB. 5 entspricht etwa der Zus.:  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , während nach den Beobachtungen des Vfs. die im Handel befindlichen Prodd. weit wasserärmer sind. Vf. empfiehlt die Selbstdarst. des Präparates. (Pharm. Zentralhalle 54. 1175—78. 13/11. 1913. Dresden.) DÜSTERBEHN.

G. Frerichs und Fr. Bick, *Die Wismutpräparate des Arzneibuches, Darstellung und Prüfung*. Vf. geben Vorschriften für die Darst. des Wismutnitrats, -subnitrats, -subgallats u. -subsalicylats im pharmazeutischen Laboratorium, besprechen die Prüfung dieser Präparate u. die Kosten der Selbsterst. (Apoth.-Ztg. 28. 915 bis 918. 8/11. 929—30. 12/11. 1913. Bonn.) DÜSTERBEHN.

C. Mannich und S. Kroll, *Sanativ*. Das von Dr. med. ADOLF MAYER in Tapfheim vertriebene Mittel, 20 dosierte, 1,01—1,28 g schwere Pulver, enthält 0,9% an Citronensäure gebundenes Fe in Form von Ferri- und Ferrosalz, 10% Citronensäure, Zucker u. Spuren von Menthol oder Pfefferminzöl. (Apoth.-Ztg. 28. 930—31. 12/11. 1913. Göttingen. Pharm. Lab. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

E. Comanducci, *Kurze Antwort an L. M. Zampolli betreffs Anilipyrins*. (Vgl. C. 1913. II. 984.) Auseinandersetzungen betreffs Priorität. (Boll. Chim. Farm. 52. 717—18. 15/10. [28/8.] 1913. Neapel. Chem.-pharm. Inst. d. Univ.) GRIMME.

Franz Jäger, *Ein neuer, für die Praxis brauchbarer Sekaleersatz (Tenosin)*. Die wirksamen Prinzipien des Sekalecornutum lassen sich auf drei Substanzen beschränken. p-Oxyphenyläthylamin,  $\beta$ -Imidazolyläthylamin und Ergotoxin. Für die Therapie kommt das zuletzt erwähnte Alkaloid nicht in Betracht, um so wichtiger sind die beiden anderen Bestandteile. Beidesmal handelt es sich um Stoffe, die bei der Fäulnis der Eiweißkörper entstehen. Über die Herstellungsweise und die Wirkung beider Substanzen stellte Vf. Versuche an und ermittelte, in welchen Quantitäten die beiden Mittel imstande sind, das Sekale zu ersetzen. Am geeignetsten scheint die Mischung von 0,0005  $\beta$ -Imidazolyläthylamin und 0,002 Oxyphenyläthylamin im ecm zu sein. Am besten ist die Wrkg. nach der Ausstoßung

der Nachgeburt. Das Präparat kommt der komplexen Wrkg. des Mutterkornes sehr nahe. (Münch. med. Wechschr. 60. Nr. 31. 1—6. München. Univ.-Frauenklinik. Sep. v. Vf.) PROSKAUER.

## Agrikulturchemie.

E. Blanck, *Agrikulturchemie II*. Bericht über Fortschritte vom Juni 1912 bis Juli 1913 über Pflanze u. Düngung, Futtermittel u. Tierernährung. (Fortschr. der Chemie, Physik u. physik. Chemie 8. 227—47. 1/11. 1913. Breslau.) BLOCH.

Hj. Jensen, *Die Lanaskrankheit in den Fürstentändern und ihre Bekämpfung*. Die Arbeit enthält eine genaue Beschreibung des Schimmelpilzes *Phytophthora Nicotianae*, die Krankheitserscheinungen bei der *Tabakpflanze* und eine Reihe von Maßnahmen zur Bekämpfung der Krankheit. (Proefstation voor Vorstenlandsche Tabak 1913. 1—35; Sep.) SCHÖNFELD.

J. Groenewege, *Über das Vorkommen von Azotobacter in tropischen Böden*. Im Gegensatz zu der Behauptung DE KRUIFFS (Bulletin du Département de l'Agriculture aux Indes Néerlandaises 30. 1909), daß *Azotobacter chroococcum* nur in kalten Erdregionen vorkomme, gelang es dem Vf., in verschiedenen Javaböden *Azotobacter* nachzuweisen mit Hilfe der BEYERINCKschen Methode, die folgendermaßen ausgeführt wird: 25 ccm einer Nährlsg., die auf 100 g W. 2 g Mannit und 0,02 g  $K_2HPO_4$  enthält, werden in einem geräumigen Kolben mit ca. 0,2 g der zu untersuchenden Erde geimpft. Auch der Begleiter des *Azotobacters*, *Bacillus radiobacter*, wurde in den untersuchten Böden gefunden. (Mededeel. Proefstation Java-Suikerind. 1913. 241—44. [15/5. 1913.] Pasoeroean; Sep.) SCHÖNFELD.

O. de Vries, *Düngungsversuche 1911/12*. Bericht über die in Holländisch-Indien an der Tabakpflanze auf mehreren Versuchsfeldern ausgeführten Düngungsversuche. Der Inhalt läßt sich in einem kurzen Referat nicht wiedergeben. (Proefstation voor Vorstenlandsche Tabak 1913. 1—82; Sep.) SCHÖNFELD.

G. d'Ippolito, *Düngungsversuche mit Calcium- und Manganpolysulfid*. Die Verss. des Vfs. gestatten noch kein abschließendes Urteil über die Düngewrkg. der verwandten Polysulfide. (Staz. sperim. agrar. ital. 46. 607—14. [Sept.] 1913. Modena. Landw. Versuchsstat.) GRIMME.

G. André, *Verdrängung des in gewissen Feldspatgesteinen enthaltenen Kalis durch einige als Dünger verwendete Substanzen*. Vf. hat auf eine wss. Suspension von sehr fein pulverisiertem Feldspat  $NaCl$ ,  $CaCO_3$ , Mono- u. Tricalciumphosphat,  $NaNO_3$ ,  $(NH_4)_2SO_4$  u.  $CaSO_4$  einwirken lassen u. nach einer gewissen Zeit das in Lsg. gegangene  $K_2O$  bestimmt. Es ergab sich, daß die genannten Stoffe (durch doppelte Umsetzung) stets mehr  $K_2O$  aus dem Feldspat herauslösten, als reines W. Das größte Lösungsvermögen besaß Ammoniumsulfat, das geringste Tricalciumphosphat. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 856—58. [10/11.\*] 1913.) DÜSTERB.

Pierre Lesage, *Beitrag zur Kritik der Versuche über die Wirkung der atmosphärischen Elektrizität auf die Pflanzen*. Vf. hat Pflanzen von *Datura Tatula* teils in freier Luft, teils unter einem Netz von galvanisiertem Eisendraht, teils unter einem solchen von Seide von derselben Maschenweite kultiviert u. festgestellt, daß die Pflanzen, welche in der freien Luft gewachsen waren, höher und kräftiger waren, als die anderen. Vf. ist aber der Ansicht, daß dieser Unterschied nicht,

wie dies CHANDEAU angenommen hat, auf die Wrkg. der atmosphärischen Elektrizität, sondern auf andere Ursachen, z. B. auf eine Behinderung der Atmung und der Chlorophyllassimilation durch eine mangelhafte Luftzirkulation unter dem Eisen- und Seidennetz zurückzuführen ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 784—87. [3/11.\*] 1913.)

DÜSTERBEHN.

## Mineralogische und geologische Chemie.

W. Bruhns und Werner Mecklenburg, *Über die sogenannte „Krystallisationskraft“*. Die in neuerer Zeit oft genannte „Krystallisationskraft“ stellt keinen eindeutigen Begriff dar, sondern umfaßt recht verschiedenartige Dinge, nämlich zunächst Erscheinungen, bei denen die treibende Kraft eine im geschlossenen Raum unter Volumvermehrung verlaufende physikalische oder chemische Rk. ist, dann aber solche, bei denen, wie Vff. konstatieren, das Ergebnis sich als eine Wrkg. der Adsorption und mit ihr im Zusammenhang stehender Kräfte darstellt. Die erstere Gruppe von Erscheinungen (gefrierendes W. in Spalten, Gipsbildung aus Anhydrit) hat mit der Krystallisationskraft in dem Sinne, wie die neuere geologische Literatur das Wort gebraucht, nichts zu tun. Hier soll nämlich in wachsenden Krystallen eine Art Innendruck oder Wachstumsdruck tätig sein u. dieselben befähigen, besondere Wachstumsrichtungen einzuschlagen und dabei mechanische Hindernisse unter bisweilen recht erheblicher Kraftentfaltung aus dem Wege zu räumen. Diese Überzeugung stützt sich besonders auf die Verss. von BECKER u. DAY (Proc. of the Washington Academy of Sciences 7. 283—88), nach denen ein auf einer Glasplatte liegender und mit einer solchen, sowie Gewichten gepreßter Alaunkrystall letztere beim Weiterwachsen in der gesättigten Lsg. heben soll. Entgegen den seitherigen Auffassungen über das Wachstum der Krystalle müßte also ein solcher Krystall auch dort wachsen, wo er mit der Lsg. wenig oder nicht in Berührung steht, er müßte also infolge von Stoffaufnahme in sein Inneres durch Innendruck (Wachstumsdruck) auseinandergetrieben werden. Die Nachprüfung der Verss. BECKER u. DAYS ergab das auffallende Resultat, daß gepreßte Alaunkrystalle nicht in der Pressungsrichtung weiterwachsen, ja daß das Wachstum bereits aufhörte, sobald nur durch Bedeckung die Stoffzufuhr unterbunden war. Zu der Annahme eines von wachsenden Krystallen ausgeübten Druckes hat wahrscheinlich die Erscheinung Anlaß gegeben, daß sich auf der Auflagerungsfläche jedes der von BECKER u. DAY geprüften Krystalle stets ein Randwulst bildet, welcher die Auflagerungsfläche zu einer Hohlfläche gestaltet. Dieser Wulst entsteht dadurch, daß der Krystall in der konz. Lsg. nicht fest auf dem Boden liegt, sondern gewissermaßen stets auf der am Boden adhärerenden Wasser- oder Lösungsschicht schwimmt, daß hierdurch Anlaß zu Diffusionsvorgängen gegeben ist, und daß die Teilchen des krystallisierenden Stoffes am Rande der Bodenfläche bereits abgefangen werden. Die Wulstbildung erklärt sich also mit wohlbekannten Kräften, wie Adsorption u. Capillarität. Die Wulsthöhe hielt sich bei den Verss. der Vff. übrigens konstant auf etwa 0,12 mm und scheint nur zu wachsen, wenn die Lsg. zur Trockne eindunstet, in welchem Falle, wie durch weitere Versuche dargetan wurde, auch Fremdkörper durch sich unten anlagernde Kryställchen um recht beträchtliche Beträge gehoben werden können. Nach alledem lehnen die Vff. auf Grund ihrer Unterss. die „Krystallisationskraft“ bis auf weiteres ab. (Jahresber. d. Niedersächs. geolog. Ver. zu Hannover 6. 92—115. Sep. v. Vff.)

ETZOLD.

Albert Ritzel, *Die Translation der regulären Halogenide*. Auf Grund abgeänderter Versuchsanordnung gelangt Vf. zu folgenden, seine früheren Mitteilungen

(Ztschr. f. Krystallogr. 52. 238; C. 1913. II. 298) ergänzenden Resultaten: 1. Bei Steinsalz u. Sylvin sind Gleitungen unmöglich, die eine beträchtliche Vergrößerung der Oberfläche zur Folge haben. Die Oberflächenschicht widersteht Translationen derartig, daß das Prisma zerreißt, ehe der Druck den Widerstand zu überwinden vermag. Die Oberflächenschicht besitzt also andere Eigenschaften als das Innere. — 2. Bei  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ist die kurze Rhombendodekaederdiagonale einzige Translationsrichtung. Seine Oberflächenschicht verhält sich wie die von  $\text{NaCl}$  und  $\text{KCl}$ , ist aber dehnbarer. — 3. Die Resultate des Vfs. stimmen gut mit denen VOIGTS (Ann. der Physik [2] 48. 636) überein, nach dem sich die Oberflächenschicht beim Steinsalz anders verhält als das Krystallinnere, und die Zerreißfestigkeit eines Prismas stark von der Orientierung der Seitenflächen desselben abhängt. — 4. AUERBACHS Härtemessungen von plastischen Körpern führten zu auch aus den Verss. des Vfs. hervorgehenden Resultaten. Bei der Härtebest. können die besonderen Eigenschaften der Oberflächenschicht leicht erkennbar gemacht werden. — 5. Bei  $200^\circ$  ist für das Steinsalz die lange Rhombendodekaederdiagonale einzige Translationsrichtung, für den Sylvin die kurze. Bei  $400^\circ$  ist der Sylvin so weich, daß er sich bei der Deformation wie ein weicher amorpher Körper verhält. Steinsalz wird von  $400^\circ$  an weich, bei  $600^\circ$  ist von Translation nichts mehr zu merken. Die Gleitung des  $\text{NH}_4\text{Cl}$  wird durch Temperatursteigerung auf  $180^\circ$  trotz der dadurch bewirkten Umwandlung nicht geändert. — 6. Beim blauen Steinsalz wird der Pleochroismus durch die Translation verursacht, also nicht unmittelbar durch den Druck, sondern nur mittelbar. Die Gleitung wirkt aber nicht nur auf die Na-Teilchen, sondern das Na seinerseits stört u. verändert auch die Gleitung. (Ztschr. f. Krystallogr. 53. 97—148. 4/11. 1913. Jena.)

ETZOLD.

E. Dittler, *Versuche zur synthetischen Darstellung des Wulfenits*. Gemeinbin wird angenommen, daß der Wulfenit als sekundäres Mineral aus katogen umgewandeltem Bleiglanz entstanden sei, für das V. von Mies lassen sich sogar die verschiedenen Stadien dieser Umwandlung deutlich verfolgen. Die synthetischen Verss. haben jedoch bis jetzt zu keinem befriedigenden Einblick in die Wulfenitbildung geführt (s. das Original). Minerogenetisch ist die Kenntnis der Bedingungen von Wert, unter denen ein Mineral stabil ist; infolgedessen prüfte Vf. das Verhalten des Wulfenits gegen einige Gase und Lsgg. Durch die Prüfung des Verhaltens im O-Strom bei  $80^\circ$ , wobei die Farbe von Bräunlichgelb in lebhaft Citronengelb wechselte, durch das Schmelzen bei  $1070^\circ$  zu einer citronengelben Kugel, durch Behandlung mit ultraviolettem Licht, wobei später im Tageslicht wieder verschwindende Dunkelfärbung eintrat, u. durch Kontrollverss. mit künstlichem Bleimolybdat und Molybdänsäurelsg. wurde wahrscheinlich gemacht, daß die Farbe des Wulfenits weder von einem organischen Pigment, noch von Chrom- oder Vanadinverbb. herrührt, sondern eine Eigenfarbe ist, die durch Cr und V allerdings stark nach Rot verändert wird. Gegen  $\text{H}_2\text{S}$  ist Wulfenit schon in der Kälte sehr unbeständig, die Behandlung führt zu Molybdänglanz. Mit  $\text{CO}_2$  wurde ein mkr. bestimmbares Bleicarbonat nicht erhalten. Durch Behandlung mit zweifach normaler  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lsg. wurde basisches Bleicarbonat (Hydrocerussit) erhalten, welches sich wieder in Bleimolybdat (Wulfenit) umwandeln ließ, so daß sich aus dem Bleiglanz möglicherweise auf dem Umweg über das Carbonat der Wulfenit bildet. Verd. h. Lsg. von Ammoniummolybdat u. konz. h. Bleichloridlsg. geben, wenn alles Molybdän gefällt wird, einen gelblichweißen Nd., welcher gereinigt das *Bleimolybdat*,  $\text{PbO} \cdot 2\frac{1}{2}\text{MoO}_3$  ( $0,025\text{H}_2\text{O}$ ), ergibt. Dasselbe bildet hexagonale oder trigonale Prismen, ist optisch negativ, sehr stark licht- und doppelbrechend, in  $\text{HCl}$  1 : 80 ll. und wandelt sich mit etwas konz.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lsg. in das basische Bleicarbonat um. Chemisch ist dieses künstliche Bleimolybdat kein Wulfenit; es scheint, als ob nach Analogie der wasser-

haltigen molybdänsauren Ca- und Ba-Verbb. auch mehrere komplexe Bleisalze existierten, die in der Natur nicht bekannt sind. (Ztschr. f. Krystallogr. 53. 158 bis 170. 4/11. 1913. Wien.) ETZOLD.

W. T. Schaller, *Über „feste Lösungen“ im Turmalin*. Vf. sagt, er habe in seinem Beitrag zur Kenntnis der Turmalin-Gruppe (Ztschr. f. Krystallogr. 51. 321; C. 1913. I. 189) dem Begriff der festen Lsg. eine falsche Deutung gegeben. Wenn man darunter einfach eine Lsg. von Substanzen im festen Zustande verstünde und isomorphe Mischungen nur als speziellen Fall betrachte, so spielten in diesem weiteren Sinne die festen Lsgg. beim Turmalin natürlich eine sehr große und wichtige Rolle. (Ztschr. f. Krystallogr. 53. 181. 4/11. 1913. Washington.) ETZOLD.

V. Dürrfeld, *Über einige bemerkenswerte Mineralvorkommen des Kinzigtals (Schwarzwald)*. Beschrieben werden dunkelviolettblaue und grüne Fluoritoktaeder, die auf Kalkspat in Gneisklüften vom Artenberg bei Steinach sitzen, ferner Prehnit aus Drusen im Amphibolit von Haslach, weiter mit diesem zusammen vorkommender, schneeweiße oder hellgrünlichweiße, dünne Nadeln von radialfaseriger Textur bildender *Pektolith* der untenstehenden Zus. und schließlich *Hügelit* als neues, wasserhaltiges Bleizinkvanadinat von Reichenbach bei Lahr, von dem bereits früher (Ztschr. f. Krystallogr. 52. 279; C. 1913. I. 54) gesprochen wurde.

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	Summe
52,71	2,52	33,95	9,53	0,18	1,92	100,81.

(Ztschr. f. Krystallogr. 53. 182—83. 4/11. 1913. Straßburg i. E.)

ETZOLD.

H. E. Boeke, *Die Granatgruppe*. Vf. macht den Vers., auf dem Wege der Statistik festzustellen, innerhalb welcher Grenzen eine isomorphe Vertretung der Elemente im Granat möglich ist. Die statistischen Ergebnisse werden an graphischen Darst. höchst anschaulich; hierzu wurde 1. der Prozentgehalt an MgO, FeO und MnO in kalkarmen Granaten auf die Summe 100 gebracht und in ein homogenes (dreieckiges) Koordinatensystem eingetragen, in dessen Ecken also FeO, MnO u. MgO stehen (114 Analysen); 2. in einem rechtwinkligen Koordinatensystem als Abszisse das Gewichtsverhältnis Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, die beiden auf die Summe 100 gebracht, verzeichnet und als Ordinate das zugehörige Gewichtsverhältnis CaO : (MgO + FeO + MnO), wiederum mit der Summe 100 (261 Analysen). Auf den graphischen Darst. häufen sich lokal die Punkte für die einzelnen Analysen derartig, u. bleiben anderwärts so breite Lücken, daß die Gesetzmäßigkeiten klar vor Augen treten. Lückenlose Mischkristallreihen bestehen zwischen Eisentongranat (Almandin) u. Magnesiatongranat (Pyrop), zwischen Almandin u. Mangantongranat (Spessartin) und zwischen Grossular und Kalkeisengranat (Andradit). Im übrigen muß auf das Original verwiesen werden. (Ztschr. f. Krystallogr. 53. 149—57. 4/11. 1913. Halle a. S.) ETZOLD.

Amedeo und Federigo Ceccherelli, *Analyse der Schwefelwässer von La Saxe*. Die untersuchten Schwefelwässer entstammen 2 Quellen an der Nähe des Ortes Courmayeur am Fuße des Berges La Saxe etwa 1220 m über dem Meeresspiegel. Man unterscheidet dort die kleine Quelle (I), deren W. nur zu Trinkkuren benutzt wird, und die große Quelle (II), welche W. zu Inhalations- und Badezwecken liefert. Nach einer Zusammenstellung der ziemlich spärlichen Literatur beschreiben die Vff. eingehend die bei der Unters. angewandten Methoden. Dieserhalb sei auf das Original verwiesen. Nachstehend die ermittelten analytischen Daten:

	Temp.	D. <sup>4</sup>	Gefrierpunkt	Osmot. Druck	Spez. Leitfähigkeit 25°				
I.	+18,8°	1,000 25	-0,08°	0,969 Atm.	0,002 40				
II.	+15,9°	1,000 01	-0,035°	0,424 „	0,002 806.				
	Cl	Br	J	SO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O
I.	0,1775	0,0073	0,0004	0,2318	0,3134	0,1637	Spuren	Spuren	0,3082
II.	0,0746	Spuren	Spuren	0,0994	0,2158	0,0285	Spuren	Spuren	0,1490
Trockensubst. bei									
	K <sub>2</sub> O	CaO	MgO	Li <sub>2</sub> O	FeO	SrO	NH <sub>3</sub>	100°	180°
I.	0,0197	0,3735	0,0300	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren	1,5621	1,5430
II.	0,0119	0,2455	0,0119	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren	0,8162	0,8082.

Die angegebenen Werte beziehen sich auf 1 l W. An gasförmigen Bestandteilen konnten im Liter bei 650 mm Druck bestimmt werden, ausgedrückt in ccm (III. Zusammensetzung der Luft des Inhalationsraumes im Liter Luft):

	H <sub>2</sub> S	CO <sub>2</sub>	O	N	Gesamt
I.	3,97	52,4	4,1	18,8	79,27
II.	1,82	42,6	4,6	32,2	81,22
III.	0,12	63,13	189,05	747,70	1000,00.

Auf Grund der oben mitgeteilten Daten sind die Wässer von La Saxe als Natronschwefelwässer anzusprechen. (Boll. Chim. Farm. 52. 603—8. 31/8. 646—49. 15/9. 713—17. 15/10. 1913. Arezzo. Lab. consorziale d'igiene.) GRIMME.

Benndorf, Dorno, Hess, v. Schweidler und Wulf, *Einige Ergebnisse von Simultanmessungen der in der Atmosphäre vorhandenen Strahlen hoher Durchdringungsfähigkeit.* (Vorläufige Mitteilung.) (Vgl. C. DORNO, Physikal. Ztschr. 14. 956; C. 1913. II. 1642.) Die Vermutung einer außerirdischen Quelle für die Schwankungen der  $\gamma$ -Strahlen, die einen gleichen Gang an verschiedenen Orten erwarten lassen würde, findet in den Simultanbeobachtungen an der Erdoberfläche keine Stütze. Die Schwankungen der Tagesmittel scheinen durch lokale Einflüsse hervorgebracht zu werden. (Physikal. Ztschr. 14. 1141—44. 15/11. [Sept.] 1913. Graz, Davos, Wien, Innsbruck, Valkenburg; Wien. Naturforscherversamml.) BYK.

Armand Gantier, *Das Fluor ist ein ständiger Bestandteil der Ausströmungen des Erdkernes.* Vf. fand in dem Gas der Fumarolen des Vesuvs, aufgefangen am 31. Aug. 1913 am Rande des Kraters, pro l 0,110 mg Fluor, entsprechend 0,116 mg HF, bzw. 0,150 mg SiF<sub>4</sub>, in den Suffioni, den Gasen der Schwefelgruben von Larderello (Toskana) pro l 0,255 mg Fluor = 0,268 mg HF. In dem kondensierten W. dieser Suffioni waren pro l 3,72 mg Fluor = 3,92 mg HF, bzw. 7,68 mg CaF<sub>2</sub>, enthalten. Diesem Fluorgehalt steht ein solcher von 4,35 mg im Mineralwasser von Vichy (Grande Grille) und ein solcher von 2,96 mg im Mineralwasser von Luxeuil gegenüber. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 820—25. [10/11.\*] 1913.) DÜSTERBEHN.

## Analytische Chemie.

Maurice Lombard, *Über die Bestimmung von sehr kleinen Chloridmengen im Wasser.* Die volumetrische Best. der Chloride im Trinkwasser durch  $\frac{1}{100}$ -n. AgNO<sub>3</sub>-Lsg. in Ggw. von Kaliumchromat als Indicator ist nur dann mit der genügenden Schärfe ausführbar, wenn man eine stark verd. NaCl-Lsg. als Vergleichsfl. benutzt. Außerdem wird das Resultat durch einen event. CO<sub>2</sub>-Gehalt der Fl. u. das Volumen

derselben beeinflusst, was ebenfalls zu berücksichtigen ist. Man verfährt daher wie folgt. Man kocht 150—200 ccm des fraglichen W. bis zur vollständigen Zers. des Calciumdicarbonats, läßt erkalten, füllt auf das ursprüngliche Volumen wieder auf u. gießt 100 ccm der klaren Fl. ab. Man versetzt diese 100 ccm u. ebenso 100 ccm einer sehr verd. NaCl-Lsg., die z. B. 5 mg NaCl pro l enthält, mit je 5 Tropfen einer 10%ig. Kaliumchromatlg. und titriert zuerst diese NaCl-Lsg. mit  $\frac{1}{100}$ -n. AgNO<sub>3</sub>-Lsg. bis zum Eintritt einer deutlichen roten Färbung u. sodann die anderen 100 ccm bis zum Auftreten derselben Färbung. Man ermittelt die der Differenz zwischen den beiden Bestst. entsprechende Menge NaCl pro l, addiert zu diesem Wert 5 mg pro l u. erhält so die im l des fraglichen W. enthaltene NaCl-Menge. — Findet sich im W. freies NH<sub>3</sub> oder H<sub>2</sub>S (Sulfid) vor, so säuert man im ersten Falle das W. schwach an, neutralisiert mit CaCO<sub>3</sub>, kocht und verfährt weiter wie oben, bezw. zerstört den H<sub>2</sub>S durch Kochen mit HNO<sub>3</sub>, neutralisiert mit CaCO<sub>3</sub> u. beendet die Best. in derselben Weise. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 1006 bis 1011. 20/10.—5/11. 1913. Paris. Städt. Lab.) DÜSTERBEHN.

**Bernt Henningsson**, *Eine neue Methode zur Beurteilung der fäkalen Verunreinigung eines Wassers, gegründet auf die Veränderlichkeit des Gasbildungsvermögens von Bacterium coli*. In den Faeces kommen zahlreiche Mengen degenerierte Colistämme vor, die infolge ihrer Degeneration vor allem ein herabgesetztes Gärungsvermögen betreffs der Zuckerarten haben, nicht allein hinsichtlich der Gas- und Säurebildung, sondern auch hinsichtlich der Milchkoagulierung. Unter den degenerativ wirkenden Verhältnissen ist also eine anaerogene Varietät von B. coli entstanden. Durch die Einw. des Sonnenlichtes u. der schlechten Ernährungsverhältnisse erfährt das B. coli auch während des Durchganges durch den Dickdarm degenerative Veränderungen, die in einer Verlangsamung und Herabsetzung sowohl des Gasbildungs-, als des Gärungsvermögens zum Ausdruck kommen. Diese Veränderung des Vermögens, Gas aus Traubenzucker zu bilden, gewährt die Möglichkeit, das W. auf eine in der Abhandlung beschriebene Weise u. unter Anwendung eines bestimmten, besonders konstruierten Gasmessungsapp. einfacherer und sicherer auf das Vorkommen fäkaler Verunreinigungen hin zu prüfen, als es bisher mittels der Colititerbest. der Fall ist. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 74. 253—304. 1913. Stockholm.) PROSKAUER.

**Karl Schreiber**, *Herstellung und Abgabe von Nährgelatine zu Wasseruntersuchungen durch die Königliche Landesanstalt für Wasserhygiene in Dahlem*. Da sich die Vorschrift, welche das Reichsgesundheitsamt seinerzeit für die Herst. von Nährgelatine behufs Untersuchung von Oberflächenwasser gegeben hat, bewährt hat, so ist die Landesanstalt für Wasserhygiene in Berlin-Dahlem bereit, an alle Laboratorien und Wasserwerke Nährgelatine abzugeben. (Hygien. Rdsch. 23. 1209 bis 1211. 1913. Berlin-Dahlem. Kgl. Landesanst. f. Wasserhygiene.) PROSKAUER.

**A. Korff-Petersen**, *Die Verwendung von Calciumcarbid zur Bestimmung der Mörtelfeuchtigkeit*. Das Calciumcarbid ist zuerst von H. A. DANNE (Ztschr. f. angew. Ch. 1911. 765) zur Best. der Feuchtigkeit von organischen Pulvern benutzt worden. Bei der Best. der Feuchtigkeit des Mörtels wird, wie DUPRÉ u. MASSON für andere Gegenstände vorgeschlagen haben, dieser mit dem gepulverten Carbid innig gemischt und das Rohr erhitzt, wobei das freiwerdende Acetylen aufgefangen wird. Vf. hat einen App. konstruiert, in welchem die Manipulation vorgenommen werden kann, und welcher durch Messung des Druckes gestattet, den Wassergehalt des Mörtels direkt in Prozenten abzulesen. Wichtig für die richtige Beurteilung des Feuchtigkeitsgrades ist es, an mehreren Stellen eines Raumes den Mörtel zu ent-

nehmen. Zunächst sind die Außenmauern und besonders die der Wetterseite zugekehrten zu untersuchen. Dunklere Flecke, Schimmelbildung, Mauersalpeter, Verwölbung der Tapeten können die feuchten Stellen anzeigen. Ganz zweckmäßig ist auch die von v. ESMARCH vorgeschlagene Anheftung von Gelatinefolie, die sich an feuchten Stellen krümmt. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 75. 236—44. 27/8. 1913. Berlin. Hyg. Inst. d. Univ.)

PROSKAUER.

J. W. Ellms und S. J. Hauser, *o-Tolidin als Reagens zur colorimetrischen Bestimmung kleiner Mengen freien Chlors*. Die Jodstärkemethode versagt bei geringerem Gehalte wie 0,3 Tle. Chlor in 1 Millionen Tln. W. Und gerade der Nachweis noch geringerer Konzentrationen ist sehr wichtig bei der Unters. von mit Chlorkalk desinfiziertem Trinkwasser. Die Methode der Vff. stellt eine Verbesserung der PHELPSschen dar, bei der die intensive Farbstoffbildung einer essigsäuren Lsg. von *o*-Tolidin mit Chlor zum Nachweis des letzteren dient. Bei vorliegender Methode ist die Essigsäure durch Salzsäure ersetzt. Man versetzt 100 ccm des zu untersuchenden W. mit 1 ccm einer  $\frac{1}{10}\%$ ig. Lsg. von *o*-Tolidin in 10%ig. HCl. Überschreitet die Chlormenge das Verhältnis 3 : 1 000 000, so muß mehr Reagens genommen werden. Nach 5 Min. ist die Farbstoffbildung beendet. Je nach der Menge des Chlors erhält man gelbe bis grüne Färbungen, die mit gleichzeitig angesetztem Vers. mit einer Standardchlorslg. colorimetrisch verglichen werden. Die Chlorslg. soll wenn möglich stets frisch hergestellt werden. Wegen dieser Schwierigkeiten haben die Vff. Standardlsgg. von  $\text{CuSO}_4$  und Kaliumbichromat hergestellt, die bei geeigneter Verdünnung beständige Farblsgg. geben, die denen der Chlorreaktion mit *o*-Tolidin entsprechen:

Kaliumbichromatlösung: 0,025 g  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  + 0,1 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu 100 ccm W.  
 $\text{CuSO}_4$ -Lsg.: 1,5 g  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  + 1 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu 100 ccm W.

Nachstehende Tabelle gibt Aufschluß über die zum colorimetrischen Vergleich nötigen Verdünnungen; aufgefüllt auf 100 ccm:

Chlor in	$\text{CuSO}_4$ -Lsg.	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lsg.	Chlor in	$\text{CuSO}_4$ -Lsg.	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lsg.
1 000 000	ccm	ccm	1 000 000	ccm	ccm
0,01	—	0,8	0,06	0,8	6,6
0,02	—	2,1	0,07	1,2	7,5
0,03	—	3,2	0,08	1,5	8,7
0,04	—	4,3	0,09	1,7	9,0
0,05	0,4	5,5	0,10	1,8	10,0

Für höhere Cl-Konzentrationen dient eine zehnmal stärkere Bichromatlösung. Eine zweite Tabelle gibt die Mischungen für Konzentrationen von 0,1—10,0 Cl in 1 000 000 W. wieder. Dieserhalb sei auf das Original verwiesen. Ebenso auf die Theorie der Farbstoffbildung. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 915—17. Nov. [25/8.] 1030. Dez. 1913. Cincinnati. Ohio. Filtration Plant.)

GRIMME.

C. H. Briggs, *Die Bestimmung freier Salzsäure in Eisenchloridlösung*. Man bestimmt den Eisengehalt der Lsg., andererseits den Gesamtsalzsäuregehalt durch Titration mit  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{AgNO}_3$ . Gefundenes Eisen  $\times 1,955 =$  gebundene HCl, Gesamt-HCl — gebundene HCl = freie HCl. (Amer. Journ. Pharm. 85. 501—2. Nov. [6/3.] 1913. Detroit. Mich. Wissenschaftl. Abt. v. PARKE, DAVIS & Co.) GRIMME.

T. C. Trescot, *Vergleich der Kjeldahl-Gunning-Arnold-Methode mit der offiziellen Kjeldahl- und der offiziellen Gunningmethode zur Bestimmung von Stickstoff*. Die Verss. ergaben, daß die KJELDAHL-GUNNING-ARNOLD-Methode viel rascher



arbeitet, wie die beiden anderen Methoden. Durchschnittlich genügte eine Oxydationsdauer von  $1\frac{1}{2}$  Stdn. Nur bei Cyanamid sind für die Oxydation  $2\frac{1}{2}$  Stdn. zu rechnen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 914—15. November. [3/9.] 1913. Washington. U. S. Dep. of Agriculture. Bureau. of Chemistry.) GRIMME.

L. Sobel, Vereinfachte und rasche Methode der Phosphorsäurebestimmung in Teigwaren und ähnlichen Produkten. 25 g des gut getrockneten und fein gepulverten Musters werden dreimal mit je 100 cem 96%ig. A. gründlich verrieben, die Filtrate vereinigt und das Ungel. auf 300 cem ausgewaschen. Ein aliquoter Teil der Lsg. wird im Platintiegel mit 2—3 g  $MgCl_2$  und 3 g  $KNO_3$  zur Trockne verdampft und mit geschlossenem Deckel vorsichtig verascht. Fil. werden ohne vorherige Behandlung mit A. direkt mit  $MgCl_2$  +  $KNO_3$  abgedampft, scharf getrocknet und verascht. Es bilden sich neben anderen Aschenbestandteilen  $MgHPO_4$ ,  $Mg_2P_4O_7$ ,  $MgCO_3$  und komplexe Verb. Ausziehen der  $P_2O_5$ -Verb. aus der Asche mit verd. w. HCl, im Filtrat wird durch Zusatz von  $NH_3$  die  $P_2O_5$  gefällt, abfiltriert, getrocknet gegläht und gewogen. Vf. gibt vergleichende  $P_2O_5$ -Bestst. nach seiner Methode und nach den bewährten anderen Vorschriften. Sie hat vor allem den Vorzug der Schnelligkeit bei großer Genauigkeit. (Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. 51. 677—79. 8/11. 1913. Basel. Öffentl. Lab. von Dr. E. und L. SOBEL.) GRIMME.

E. B. R. Prideaux, Die Titration von Borsäure. In Übereinstimmung mit der Theorie der Hydrolyse und der Indicatoren wurde die Möglichkeit der direkten Titration der Borsäure ohne Anwendung von Mannit bewiesen. Der Genauigkeitsgrad in konz. und verd. Lsgg., sowie in Ggw. von überschüssigem NaCl stimmt überein mit den Werten, die man aus den verfügbaren physiko-chemischen Konstanten berechnen kann. (Ztschr. f. anorg. Ch. 83. 362—68. 11/11. [25/6.] 1913. The MUSPRATT Lab. of Phys. and Electro-chem. University of Liverpool.) JUNG.

George F. Jaubert, Mitteilung über die Analyse von Silicol und anderer zur Herstellung von Wasserstoff dienender Siliciumverbindungen. Zur Analyse benutzt Vf. den in Fig. 2 abgebildeten App. Er setzt sich zusammen aus einem Rund-

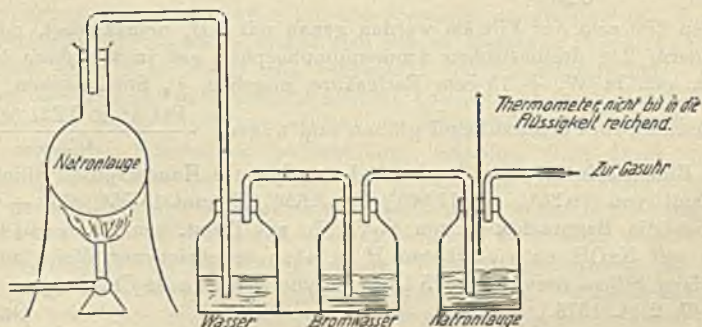


Fig. 2.

kolben von 2 l Fassungsvermögen, in dem NaOH auf ca.  $80^\circ$  erhitzt wird. Von den Waschflaschen enthält die erste W. zum Zurückhalten gebildeten Wasserdampfes, die zweite Bromwasser + überschüssiges Brom zur Bindung von Phosphorwasserstoffverb., die dritte 10%ig. Natronlauge. Letztere steht mit einer Gasuhr zur Messung des Gases in Verbindung und enthält außerdem ein Thermo-

meter zur Feststellung der Temp. des zu messenden Gases. Zur Ausführung der Unters. erhitzt man im Entwicklungskolben 500 ccm 40%ig. NaOH auf ca. 80°. 50 g des Untersuchungsmaterials werden genau abgewogen und in einerseits fest verschlossene, andererseits nur zusammengekniffene Papierpatronen von glattem Papier zu je 10 g gegeben. Man gibt eine Patrone in den Kolben und verschließt sofort wieder. Unter der Einw. der Lauge entsteht ein ruhiger Gasstrom, wobei die Papierpatrone wie ein KIPPScher App. wirkt. Nach Beendigung der Gasentw. gibt man die nächste Patrone hinein und so fort. Die Temp. des aus der letzten Waschflasche tretenden Gases wird gemessen und das abgelesene Vol. auf 0° und 760 mm Ba umgerechnet. Zur Best. der Phosphorverb. gibt man nach Beendigung der Entw. das Bromwasser der 2. Waschflasche in ein 300 ccm-Becherglas, kocht den Bromüberschuß fort, fällt nach dem Erkalten nach Zusatz von  $\text{NH}_3$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  mit Mg-Lsg., filtriert nach 24-stdg. Stehen ab, glüht und wägt als  $\text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_7$ . Zur Berechnung auf  $\text{PO}_4$  dient der Faktor 0,853, auf  $\text{P}_2\text{O}_5$  0,63757.

Gravimetrische Analyse von Silicol. 1. Best. des Si. 0,5 g der fein gepulverten Substanz werden in einer Nickelschale von 8 cm Durchmesser mit 5 g getrockneter Soda + 10 g  $\text{Na}_2\text{O}$ , vorsichtig verkohlt und dann unter beständigem Umschwenken bis zur klaren Schmelze erhitzt. Nach dem Erkalten in großem bedeckten Becherglas in k. W. lösen, mit HCl ansäuern, zur Trockne verdampfen, in 10 ccm HCl + 100 ccm W. aufnehmen, W. abfiltrieren und Filtrat in gleicher Weise nochmals behandeln. Vereinigte Ndd. trocknen, glühen und wägen.  $\text{SiO}_2$  mit HF +  $\text{H}_2\text{SO}_4$  verflüchtigen. Rückstand glühen und wägen. Verlust  $\text{SiO}_2$ .

Berechnung:  $\frac{\text{SiO}_2 \times 0,47 \times 100}{0,5} = \% \text{ Si}$ . — 2. Best. des Ti. Tiegelrückstand

mit 1 g  $\text{KHSO}_4$  schmelzen, nach dem Erkalten in viel h. W. lösen, mit dem 2. Filtrat der Si-Best. vereinigen, neutralisieren mit  $\text{NH}_3$ , zugeben von 1–2 Tropfen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und 60 ccm wss.  $\text{SO}_2$ -Lsg., 1 Stde. kochen,  $\text{TiO}_2$  abfiltrieren, glühen und wägen.  $\% \text{ Ti} = \frac{\text{TiO}_2 \times 0,60 \times 100}{0,5}$ . — 3. Best. des Fe. Filtrat auf 500 ccm

auffüllen, 250 ccm nach dem Ansäuern mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit  $\text{KMnO}_4$  titrieren. Eisentiter von 1 ccm  $\times$  verbr. ccm  $\times 100 = \% \text{ Fe}$ . — 4. Best. von Al. Die

restierenden 250 ccm des Filtrats werden genau mit  $\text{NH}_3$  neutralisiert, mit 4 ccm HCl ansäuern, 2 g dreibasischen Ammoniumphosphat, gel. in W., dann 10 g Natriumhyposulfit, gel. in W. + 15 ccm Essigsäure, zugeben,  $\frac{1}{4}$  Stde. kochen, Nd. mit sd. W. waschen, im Porzellantiegel glühen und wägen.  $\frac{\text{PO}_4\text{Al} \times 0,221 \times 100}{0,25} =$

$\% \text{ Al}$ . — Eine nach vorstehender Methode analysierte Handelsprobe Silicol ergab einen Gehalt von 70,35% Si, 11,90% Fe, 3,55% Ti und 14,05% Al. — Handelt es sich um die Begutachtung von Si-Verb. zur Herst. von H, so soll stets die Best. des mit NaOH entwickelbaren H in oben beschriebener Weise ausgeführt werden. 50 g Silicol liefern 70–75 l H. (Revue générale de Chimie pure et appl. 16. 341–47. 2/11. 1913.)

GRIMME.

Charles Lind, *Analyse einer Kupfer-Nickel-Zink-Legierung (Neusilber, Alpaka etc.)*. 0,5 g der Legierung werden in 10 ccm konz.  $\text{HNO}_3$  gelöst, aufgeköcht und mit 50 ccm W. verd. Dann wird konz. Ammoniak zugesetzt, der Überschuß durch verd.  $\text{HNO}_3$  beseitigt und das Cu aus der h. Lsg. unter Benutzung von Platindrahtnetzelektroden mit Rührer elektrolytisch durch einen Strom von 3 Amp. bei 3 Volt in 50 Minuten quantitativ abgeschieden. Die Trennung von Zink u. Nickel geschieht nach der Methode von TREADWELL und KRAMERS. Das Verf. eignet

sich besonders für technische Unterss., weil man geringe Verunreinigungen wie Sn, Pb, Fe u. Mn mitbestimmen kann. (Chem.-Ztg. 37. 1372. 8/11. 1913. Hamburg.)

JUNG.

**Paul J. Fox**, *Die Titration von Kalk und Magnesia in einer und derselben Lösung.* Die Methode des Vfs., hauptsächlich für Aschen- und Bodenanalysen geeignet, gestaltet sich folgendermaßen: Aus der Lsg. werden Fe + Al in gewohnter Weise mit  $\text{NH}_3$  entfernt. Im Filtrat fällt man Ca heiß mit überschüssiger Oxalsäure und macht mit  $\text{NH}_3$  wieder schwach alkal., fällt sodann Mg mit Ammoniumarsenat heiß unter beständigem Rühren. Ist zu viel Calciumoxalat ausgefallen, so daß die Krystallisation des Ammoniummagnesiumarsenats nicht sicher zu erkennen ist, so gibt man noch 10 ccm konz.  $\text{NH}_3$  hinzu. Über Nacht stehen lassen, filtrieren und Nd. mit verd.  $\text{NH}_3$  auswaschen, mit h. W. in einen Kolben spülen, mit 10 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 : 1) zersetzen, auf 75–80 ccm auffüllen und h. mit  $\text{KMnO}_4$ -Lsg. titrieren. Aus dem Verbrauch an  $\text{KMnO}_4$  berechnet man den Gehalt des Nd. an Oxalsäure und daraus den CaO-Gehalt. Nach dem Erkalten gibt man 25 ccm obiger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  hinzu und 5 g KJ und titriert mit Thiosulfatlsg. das ausgeschiedene Jod. 1 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfatlsg. = 0,002016 g MgO. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 910–13. November. [9/9.] 1913. Washington. U. S. Dep. of Agriculture. Bureau of Soils.) GRIMME.

**W. Trautmann**,  *$\text{Al}_2\text{O}_3$ -Bestimmung im Bauxit.* Feingepulverter Bauxit wird durch zweimaliges Schmelzen mit Natriumsuperoxyd im Nickeltiegel vollkommen aufgeschlossen. Darauf gründet der Vf. eine Methode zur  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Best. im Bauxit. Im Anschluß an dieses Verf. ist eine Reihe käuflicher Nickeltiegel untersucht worden, die schon nach 4–5 Natriumsuperoxydschmelzen zerstört waren. Es wurde Gehalt an S, Cu und Cr festgestellt, extra aus reinem Nickel und ziemlich starkwandig hergestellte Nickeltiegel halten 18–27 Natriumsuperoxydschmelzen aus. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 702–3. 21/11. [13/10.] 1913. Fürth i. B.) JUNG.

**V. F. Hess**, *Über Neuerungen und Erfahrungen an den Radiummessungen nach der  $\gamma$ -Strahlenmethode.* Der WULFSCHE Strahlungsapp. (Physikal. Ztschr. 10. 251; C. 1909. I. 1526) wird auf eine Form gebracht, die für die Erzielung von Sättigungsstrom bei einigermaßen höheren Stromstärken geeignet ist. Zur Messung der Stärke von Ra-Präparaten bringt man das zu messende Präparat in bestimmte Entfernung vom Elektrometer und beobachtet den Ionisationseffekt. Wenn man App. und Ra-Präparat in konstanter Distanz voneinander gemeinsam von der Mitte eines Zimmers gegen die Wand schiebt, so erfolgt eine Zunahme der Ionisation infolge vermehrter sekundärer  $\gamma$ -Strahlung. Dieselbe wird durch die primäre  $\gamma$ -Strahlung, nicht aber durch die primäre  $\beta$ -Strahlung des Präparats erregt. Der Einfluß der Zimmerwand verschwindet in Entfernungen von mindestens 2 m. Um das Elektrometer in verschiedenen Räumen benutzen zu können, werden Eichungen in 50, 100, 200, 400 cm Entfernung von der Wand vorgenommen. An Messungen werden gemacht relative, d. h. Vergleichen eines zu bestimmenden Präparats mit einem geeichten, sowie absolute, bei denen man die Ra-Menge mit Hilfe des App. ohne Vergleichspräparat bestimmen kann. Endlich beschreibt Vf. eine Kompensationsmethode zur raschen Best. von Ra-Präparaten nach der  $\gamma$ -Strahlenmethode. (Physikal. Ztschr. 14. 1135–41. 15/11. [September] 1913. Wien. Naturforscherversammlung.) BYK.

**Ernst Erlenmeyer**, *Nachweis und Bestimmung von Blei in organischem Material nebst einigen Bemerkungen über die Trennung von  $\text{PbSO}_4$  und  $\text{CaSO}_4$  durch Ammoniumacetat.* Auf Grund seiner Erfahrungen an einem größeren Material (vgl. auch

C. 1913. II. 1692) empfiehlt Vf. ein *Verf. zur quantitativen Best. des Pb in organischem Material*. Die organische Substanz wird ohne Zusatz im Porzellantiegel über freier Flamme oder in einer Schale im Muffelofen, am besten unter  $O_2$ -Zufuhr, verascht. Die Asche, die aus dem Porzellengefäß viel Silicat enthält, wird zusammen mit dem Schmelzgefäß in 20%ig.  $Na_2CO_3$ -Lsg. digeriert und filtriert, wobei ein Pb-freies Filtrat mit fast aller Kieselsäure neben einem das Pb enthaltenden Nd. entsteht. Der Rückstand wird mit  $HNO_3$  auf dem Wasserbade digeriert und die Lsg. filtriert. Das Ungel., das noch viel Pb-Silicat enthalten kann, wird durch Schmelzen mit K-Na-Carbonat aufgeschlossen, das Pb in Nitrat übergeführt u. der Hauptmenge zugefügt. Aus der Nitratlsg. werden Al und Fe, sowie Ca und Reste von Kieselsäure mittels  $NH_3$  u. Essigsäure ausgefällt und im Filtrat Pb als Chromat niedergeschlagen. Das Chromat wird in  $HNO_3$  gel. und das Pb schließlich als Sulfat gefällt und gewogen.

Zum qualitativen Nachweis genügt es im allgemeinen, die Schmelze mit  $HNO_3$  und  $H_2SO_4$  zu behandeln und das Gemenge der Sulfate mit alkoh. Ammoniumacetat zu digerieren.  $PbSO_4$  geht in Lsg. und wird mittels  $H_2S$  nachgewiesen. Auch hier ist eventuell der in  $HNO_3$  unl., silicathaltige Rückstand auf Pb zu verarbeiten.

Für die Trennung von Pb und Ca empfiehlt Vf. ein neues *Verf.*, das auf der Löslichkeit des  $PbSO_4$  in einer Ammoniumacetatlsg. beruht, die auf 1 Teil einer mit  $NH_3$  alkal. gemachten  $\frac{1}{2}$  gesättigten Ammoniumacetatlsg. 1 Teil 96%ig. A. enthält.  $CaSO_4$  ist hierin swl. Selbst bei einem Verhältnis  $Pb:Ca = 1:50$  konnten auf diese Weise bis 90% des Pb wiedererhalten werden. Das *Verf.* wird für kleinere Analysemenngen empfohlen. (Biochem. Ztschr. 56. 330—40. 23/10. [1/10.] 1913. Freiburg i. Br. Med. Univ.-Klinik.) RIESSER.

Em. Pozzi-Escot, *Empfindliche Reaktion des Molybdäns und Wolframs in Gegenwart von Quecksilber*. (Vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 402; C. 1913. II. 85.) Vf. berichtigt seine früheren Angaben dahin, daß nicht die Wolframate, sondern die Molybdate leicht reduziert werden, u. daß nicht die Molybdate, sondern die Wolframate eine blaßblaue Färbung und einen Hg-haltigen Nd. geben. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 1042. 20/11. [2/9.] 1913. Lima.) DÜSTERBEHN.

E. Wende, *Zur Bestimmung der Verseifungszahl in den officinellen Balsamen*. Vf. vermeidet das lange Kochen der Balsame mit alkoh. Kalilauge und Lösungsalkohol im offenen Kolben mit Steigrohr dadurch, daß er den Balsam (1 g) mit 20 ccm  $\frac{1}{2}$ -n. alkoh. KOH in einer mit Bindfaden verschlossenen Glasstopfenflasche von 100 ccm Fassungsvermögen  $\frac{1}{2}$  Stde. lang in der Infundierbüchse eines lebhaft siedenden Wasserbades unter öfterem gelinden Umschwenken erhitzt. (Apoth.-Ztg. 28. 949. 19/11. 1913. Königsberg. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.) GRIMME.

P. Fleury, *Abänderung der Arbeitsweise bei der Reaktion von Jonescu zur Charakterisierung der Benzoesäure*. Die auf dem Übergang der Benzoesäure in Salicylsäure unter der Einw. von  $H_2O_2$  u. der bekannten Violettfärbung der Salicylsäure durch  $FeCl_3$  beruhende Rk. tritt sicher und eindeutig auf, wenn man unter Benutzung von etwas  $FeSO_4$  als Katalysator bei gewöhnlicher Temp. arbeitet. Man versetzt 10 ccm der fraglichen wss. Lsg., welche 1—5 mg freie Benzoesäure enthält, nacheinander mit je 3 Tropfen 1:10 verd. officineller  $FeCl_3$ -Lsg., 1:10 verd. officineller  $H_2O_2$ -Lsg. u. 3%ig.  $FeSO_4$ -Lsg. Die Violettfärbung erscheint nach etwa 30 Sek. u. erreicht nach 5—10 Min. ihr Maximum. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 8. 460—61. 16/11. 1913.) DÜSTERBEHN.

Geo A. Olson, *Die quantitative Bestimmung von Gliadin in Mehl und Kleber*. Auf Grund umfassender Verss., betreffs derer auf das Original verwiesen wird, gibt Vf. folgende Bestimmungsmethode: 4 g Weizenmehl werden mit 200 cem 50%ig. (Vol.) A. digeriert, indem man zunächst 2 Stdn. lang alle 5 Minuten einmal tüchtig umschüttelt und dann 24 Stdn. stehen läßt. In 25 cem des klaren Filtrats bestimmt man den Gesamt-N. Andere 50 cem werden auf 5 cem abgedampft, nach Zusatz von 50 cem W. auf 10 cem eingekocht, nochmals mit 50 cem W. verd. und auf 35 cem eingengt. Abkühlen lassen und filtrieren. Im Filtrat N bestimmen. Die Differenz beider N-Bestst. berechnet auf % des Ausgangsmaterials gibt den Gehalt an Gliadin-N im Mehl. — Aus der Arbeit des Vfs. lassen sich nachstehende Schlußfolgerungen ziehen: A. löst aus Mehl und Kleber 2 N-haltige Verb. Wird die alkoh. Lsg. mit W. abgedampft, so fällt Gliadin aus. 1%ig. NaCl-Lsg. extrahiert nur einen Teil des Gliadins. Die Resultate nach obiger indirekter Methode fallen etwas niedriger aus als nach der direkten. Ca. 68% der in A. l. N-Verbb. sind koagulierbar, der nicht koagulierbare Anteil läßt sich mit Phosphorwolframsäure fällen. Werden obige Bestst. mit ausgewaschenem Kleber ausgeführt, so erhält man im Verhältnis mehr koagulierbare N-Verbb. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 917—22. November. [26/7.] 1913. Pullman. Washington. Experm. Station.) GRIMME.

O. Rammstedt, *Über die Bestimmung des Säuregehaltes von Mehl, Grieß und Brot unter Berücksichtigung der Bakterien- und Enzymwirkung*. Die zur Best. des Säuregehaltes bestehenden Verff. wurden durchgeprüft und verglichen. Die Methode von HILGER und GÜNTHER (Vereinbarungen z. einheitl. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. II. 10) liefert so unwahrscheinlich niedrige Zahlen, daß sie nicht weiter verfolgt wurde. Die Methode von KREIS-ARRAGON (Schweiz. Wehschr. f. Chem. u. Pharm. 1900. 64; 1901. 304) hat zwei Nachteile. Beim Anrühren des Mehles mit W. beginnt sofort die Enzymwrkg. und damit eine Änderung des Säuregehaltes, ferner ist der Farbenumschlag mit Phenolphthalein unscharf in der mit Mehl und Grieß durchsetzten Fl. Ebenso schließt die Methode von PLANCHON (Journ. Pharm. et Chim. 20. 299) die Enzymwrkg. nicht aus. Bei der SCHINDLERSchen Methode (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 12. 751; C. 1910. I. 480) muß die Substanz sehr fein gemahlen sein, um vollständig ausgezogen zu werden. Der Vf. schlägt folgende Säurebest. vor, die innerhalb einer Stunde ausgeführt werden kann. 10,0 g feingemahlene Substanz werden mit 100,0 cem sd. absol., neutralem A. übergossen und 30 Minuten am Rückflußkühler gekocht, filtriert, der Rückstand wird mit A. gewaschen, das Filtrat samt Waschflüssigkeit unter Zusatz von Phenolphthalein mit  $\frac{1}{10}$ -n. Lauge titriert. Diese Methode wurde auf Brot angewendet und die Resultate mit den nach den Verff. von LEHMANN (Arch. f. Hyg. 19. 363) und einem kombinierten Verf. von KREIS-ARRAGON und LEHMANN erhaltenen verglichen. Genauere Verss. über den Einfluß der Enzymwrkg. auf den Säuregehalt zeigten, daß bei Temp. um 45° herum Bakterien- und Enzymwrkg. einen nicht zu vernachlässigenden Einfluß haben. Das Verf. von KREIS-ARRAGON kann deshalb nicht ohne weiteres zur Säurebest. in Mehlen etc. verwendet werden. Handelt es sich darum, den präexistierenden Säuregehalt kennen zu lernen, so empfiehlt der Vf. das Alkoholverf.; soll aber das Verhalten des Mehles bei der Gärung, und sollen seine enzymatischen Verhältnisse studiert werden, so empfiehlt es sich, beide Verff. nebeneinander anzuwenden. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 677—80. 14/11. [27/9.] 1913.) JUNG.

Armin Seidenberg, *Der Nachweis von Gelatine in saurer Sahne*. 10 cem Sahne werden mit einer sauren Lsg. von  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  zur Ausfällung der Eiweißstoffe

durchgeschüttelt, mit 20 ccm W. verd. und nach 5 Min. abfiltriert. Zum Filtrat gibt man die gleiche Menge Pikrinsäurelsg., verschleißt mit einem Korken, schüttelt kräftig durch, läßt absetzen u. dekantiert die Fl. vom Nd., sammelt ihn auf einem Filter und wäscht zunächst mit ganz schwach ammoniakalischem W., bis zur alkal. Rk. der ablaufenden Fl., dann mit neutralem W. wieder neutral. Hierdurch wird alle ungebundene Pikrinsäure entfernt. Filter + Nd. werden mit 10–20 ccm gekocht und die Lsg. heiß in ein Reagensglas filtriert. Nach dem Abkühlen versetzt man mit dem gleichen Vol. Pikrinsäurelsg. Ist viel Gelatine vorhanden, so entsteht ein starker Nd., bei wenig nur eine Trübung. Nach dieser Methode kann man noch 0,5% Gelatine in Sahne nachweisen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 927–28. November [4/8.] 1913. New York City. Chem. Lab. des Dep. of Health.)

GRIMME.

**E. Schreiber**, *Zur quantitativen Bestimmung des Cholesterins und Oxycholesterins nach Autenrieth und Funk.* Die beiden Genannten haben in einem 3 Monate alten, stark in Fäulnis übergegangenen Blut eine Substanz gefunden, die zwar noch die LIEBERMANNschen Farbenrk. gab, die aber nicht mehr durch Digitonin gefällt wurde. Zu diesen Körpern gehört auch das sogen. Oxycholesterin. Dieses gibt zwar die LIEBERMANNsche Rk., wird aber nicht durch Digitonin gefällt. Man führt den quantitativen Nachweis des Oxycholesterins mit Hilfe der AUTENRIETH-FUNKschen Methode, u. zwar in folgender Weise: Man bestimmt aus einem Teile der Lsg. colorimetrisch zunächst das gesamte Cholesterin, aus dem andern Teil fällt man das Cholesterin mit Digitonin. Das Filtrat wird dann eingedampft und mit wenig Ä. wieder aufgenommen. Der Ä. bleibt eine kurze Zeit auf Eis stehen, worauf das überschüssige Digitonin abfiltriert wird. Der Ä. wird verdunstet, der Rückstand wird in Chlf. gel. u. dann wieder colorimetrisch bestimmt. Aus beiden Ergebnissen läßt sich nun die Menge der beiden Körper berechnen. Bei der Unters. des Blutes müßte eine Menge von 10 ccm verarbeitet werden, weil die Menge des Oxycholesterins sehr gering ist. Auf jeden Fall ist zu empfehlen, mit der restierenden Chloroformlsg. qualitativ das Cholesterin mit Hilfe der Eisessig-Schwefelsäurereaktion und event. deren Spektrum nachzuweisen. (Münch. med. Wchschr. 60. 2001–2. 9/9. 1913. Magdeburg.)

PROSKAUER.

**Martin Jacoby**, *Das Vorkommen, die Bedeutung und der Nachweis von Fermenten in tierischen Exkreten.* Ein Sammelreferat über die einschlägige Literatur. (Apoth.-Ztg. 28. 943–44. 19/11. 1913. Berlin. Vortrag auf dem XI. Internat. Kongreß für Pharmazie.)

GRIMME.

**M. Klostermann**, *Zum Nachweis von Pflanzenfetten in tierischen Fetten.* Das im „Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden“, von E. ABDERHALDEN, im 7. Bande veröffentlichte Verf. des Vf. beruht darauf, daß Cholesterin u. Phytosterin mit Digitonin in k. A. u. Ä. unl. Verb. geben. Es werden 100 g Fett mit 200 ccm alkoh. KOH (200 g KOH gel. in 200 ccm W. u. mit 700 ccm Ä. [94%ig.] versetzt) verseift; die abgekühlte Seifenlsg. verd. man mit 300 ccm W., fügt 100 ccm 25%ig. HCl zu, kühlt etwas ab u. schüttelt die noch fl. Fettsäuren mit 250 ccm Ä. aus. Die von der wss. Lsg. getrennte Ätherlsg. wäscht man 3-mal mit je 50 ccm W. u. fügt 250 ccm PAe. u. etwa 25 g NaCl zu. Die klare Lsg. filtriert man u. versetzt sie h. unter Umrühren mit einer Lsg. von 1 g Digitonin in 20 ccm 90%ig. Ä. Die Digitoninsterine scheiden sich sofort krystallinisch ab und werden nach  $\frac{1}{4}$  Stunde mittels einer Nutsche abfiltriert u. gut mit Ä. gewaschen. Die zwischen Filtrierpapier getrockneten Krystalle werden acetyliert, indem man sie mit 20–30 ccm Essigsäureanhydrid bis zur Lsg. kocht; dann verdunstet man das überschüssige Anhydrid, löst in 50 ccm absol. Ä. u. fügt tropfenweise W. zu, bis sich die Acetyl-

sterine abscheiden. Nach einigen Min. fügt man noch so viel W. zu, daß die Gesamtmenge des W. 25 ccm beträgt. Die Krystalle werden durch Watte filtriert, mit 70%ig. A. gewaschen, vom Filter mit Ä. gel. u. der äth. Rückstand wie üblich aus absol. A. umkrystallisiert. Die beigegebenen Versuchsergebnisse zeigen, daß meist schon die 2. Krystallisation aus dem F. des Phytosterinacetates Zusatz von Pflanzenfett erkennen läßt.

Vf. verseift die Fette zuvor, da durch das Digitonin nur die freien Sterine, nicht aber ihre Ester gefällt werden, u. die Möglichkeit besteht, daß sie zum größeren oder geringeren Teile als Ester vorkommen. MARCUSSON und SCHILLING (Chem.-Ztg. 37. 1001; C. 1913. II. 1256) behandeln die Fette unmittelbar mit der Digitoninlsg. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 26. 433—37. 1/11. [16/9.] 1913. Halle a. S. Chem. Unters.-Amt am Hyg. Inst. d. Univ.) RÜHLE.

Hugh C. Troy, *Mitteilung über die Bestimmung von Fett in Eiscreme*. Vf. macht darauf aufmerksam, daß die Methode LICHTENBERGS (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 786; C. 1913. II. 1521) mit ganz kleinen Unterschieden in der Konzentration der SS. schon am 28/12. 1910 (New York Produce Review an American Creamery) von H. E. ROSS mitgeteilt wurde. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 960. Nov. [24/9.] 1913. Ithaca. CORNELL Univ., N. Y. State College of Agriculture.) GRIMME.

A. Bonn und J. Lahache, *Die Kontrolle von Butter und Käse in Holland*. Bericht der Vff. über eine Besichtigungsreise zu den wichtigsten holländischen staatlichen Kontrollstationen, über die holländischen Analysenmethoden und den Erfolg der staatlichen Kontrolle. Betreffs Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Revue générale de Chemie pure et appl. 16. 347—54. 2/11. 365 bis 369. 16/11. 1913. Lille. Städt. Untersuchungsamt.) GRIMME.

W. Fahrion, *Zur Analyse des Türkischrotöles*. Für die direkte Best. des Wassers im Türkischrotöl empfiehlt der Vf. eine Methode, die für die Wasserbest. in Ölwasseremulsionen ausgearbeitet worden ist (Ztschr. f. angew. Ch. 4. 174; C. 91. I. 902). Ferner wurden Unterss. über die direkte Verseifung des Türkischrotöles vorgenommen. Aus den Jodzahlen darf geschlossen werden, daß keine sekundär gebildete Dioxystearinsäure im Türkischrotöl enthalten ist, und daß auch bei seiner Verseifung keine solche gebildet wird. Man kann ferner annehmen, daß die Polyricinolsäuren, wenn sie zuerst mit HCl gekocht und dann erst verseift werden, sich nicht oder nur zum geringen Teil in Monoricinolsäuren zurückverwandeln. (Chem.-Ztg. 37. 1372—73. 8/11. 1913.) JUNG.

Hugo Kühl, *Eine Methode zur Bestimmung der Desinfektionskraft*. Bei der Wertbestimmung eines Desinfektionsmittels ist es durchaus nicht erforderlich, dieses auf chemischem Wege zu beseitigen, wie fast ausnahmslos vorgeschlagen wird. Es ist vielmehr die rein mechanische Beseitigung durch Ausspülen des Desinfektionsmittels ausreichend. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abtlg. 71. 331—36. Kiel.) PROSKAUER.

Theodor Roettgen, *Nachträge zur Milchsäurebestimmung im Weine*. Zu den Arbeiten über die Best. der Milchsäure im Weinextrakte (Vf. Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 15. 257; C. 1908. I. 1496) u. im Weine (Vf. Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 24. 113; C. 1912. II. 965) wird unter Berücksichtigung der neuen Erfahrungen über die Best. der flüchtigen SS. (WINDISCH u. ROETTGEN, Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 22. 155; C. 1911. II. 992) ergänzend bemerkt, daß aus den Weinextrakten beim Trocknen die flüchtigen SS.

praktisch entfernt sind, und daß es möglich ist, die Milchsäure im Weinextrakte noch zu fassen. Es soll indes nicht behauptet werden, daß dies immer zutreffe, da bei einigen der angestellten Verss. kleine Rückgänge bemerkt werden konnten. Die beiden Verf. zur Best. der Milchsäure nach KUNZ und nach MÖSLINGER sind als gleich zuverlässig zu betrachten; letzteres wird wegen der Schnelligkeit, mit der es ausführbar ist, ersterem meist vorgezogen werden. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 26. 437—39. 1/11. [5/9.] 1913. Hohenheim. Technol. Inst. [Vorstand: KARL WINDISCH.] RÜHLE.

**L. Rosenthaler**, *Nachweis von Hexamethylentetramin in Wein und Milch*. Vf. hat zusammen mit **E. Ungerer** ein Verf. zum Nachweis von Hexamethylentetramin ausgearbeitet, beruhend auf seiner Ausfällbarkeit mit  $\text{HgCl}_2$ . Die betreffende Hexamethylentetramin enthaltende Fl. wird mit verd.  $\text{HCl}$  angesäuert u. mit  $\text{HgCl}_2$ -Lsg. versetzt. Bei Anwesenheit von Hexamethylentetramin fallen charakteristische Krystalle aus. Zusatz von etwas A. (10%) befördert die Krystallabscheidung. In *Weißwein* tritt nach Zusatz von wenig  $\text{HCl}$  der charakteristische Nd. unmittelbar mit  $\text{HgCl}_2$  ein. *Rotwein* wird zunächst mit überschüssigem  $\text{Pb}$ -Acetat entfärbt, mit  $\text{Na}$ -Phosphat entbleit und mit dem Filtrat die Rk. angestellt. *Milch* wird zunächst mit verd.  $\text{HCl}$  angesäuert, mit festem  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  übersättigt und nach kräftigem Umschütteln abfiltriert. Ist das Filtrat klar, so kann es sofort zur Rk. benutzt werden, ist es durch Fett noch trübe, muß es durch Ausschütteln mit  $\text{PAe}$ . entfettet werden. Mit dem Nd. durch  $\text{HgCl}_2$  kann man die charakteristische Farbreaktion mit Morphin- $\text{H}_2\text{SO}_4$  anstellen, man kann aber auch den Formaldehyd mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  abdestillieren und im Destillat nach den bewährten Methoden nachweisen. Das Verf. des Vf. gilt aber nur für unverändertes, also nicht gebundenes Hexamethylentetramin. — Vf. hat auch noch mit zahlreichen anderen Fällungsmitteln charakteristische Ndd. erhalten. Nachstehende Tabelle gibt hierüber Aufschluß und über die Empfindlichkeit der Rk.:

Fällungsmittel	Verdünnung der Hexamethylentetraminlsg.	Beschaffenheit des Nd.
Phosphorwolframsäure .	1 : 20 000	Amorph, weiß
Phosphormolybdänsäure	1 : 50 000	Desgl., gelblich
Silicowolframsäure . . .	1 : 3500	Desgl., weißlich
Jodjodkalium . . . . .	1 : 7500	Orangerote Rauten
Kaliumwismutjodid . . .	1 : 10 000	Amorph, ziegelrot
Bariumquecksilberjodid	1 : 5000	Zuerst amorph, nach einiger Zeit cholesterinähnliche Platten
Quecksilberchlorid . . .	1 : 500 000	Mehrstrahlige Sterne
Dinitroanthrachrysondisulfosaures Natrium .	1 : 50 000	In sehr verd. Lsgg. kleine, viereckige Krystalle, in konzentrierteren Lsgg. komplizierte Aggregate
Kaliumquecksilberjodid	1 : 10 000	Hexagonale, sechsseitige, hellgelbe Sterne

(Pharm. Zentralhalle 54. 1154—55. 6/11. 1913. Straßburg i. E. Pharm. Inst. d. Univ.) GRIMME.

**Em. Sonft**, *Über den Samen von Hydrastis canadensis*. Nach einer eingehenden botanischen Beschreibung der Stammpflanze gibt Vf. eine ausführliche makroskopische und mikroskopische Schilderung der Samen, erläutert an Abbildungen. Dieserhalb sei auf das Original verwiesen. An wirksamen Bestandteilen kommen vor allem *Hydrastin* u. *Berberin* in Betracht. Für ihren mikrochemischen Nach-



weis gibt Vf. folgendes Verf. Entfetten des verriebenen Endosperms mit Ä. Fett und Hydrastin gehen in Lsg. Letzteres wird abgedampft und das Hydrastin aus dem Rückstand mit A. ausgezogen. Das konz. Filtrat gibt mit überschüssiger Jodlsg. einen grobkörnigen, schwarzen Nd., der nach einiger Zeit kleine, rosettenförmige Krystallgruppen ausscheidet. Das mit Ä. entfettete Endosperm wird mit h. A. extrahiert, wobei Berberin in Lsg. geht. Sämtliche von TUNMANN für Berberin angegebenen Rkk. traten mit dem abgedampften Filtrat ein. (Siehe TUNMANN, Beiträge zur Mikrochemie einiger Wurzelrogen. GEHES Handelsberichte 1912.) Sehr charakteristisch ist das Verhalten gegen Chlorzinkjodlsg. Läßt man unter dem Deckglase zu einer wss. Berberinlsg. etwas der genannten Lsg. zuzufießen, so erfolgt eine sofortige Trübung und rasche Abscheidung von kleinen Krystallflocken, die bald zu dichten Rosetten aus ungemein dünnen Nadeln anwachsen. Daneben findet man einzelne und garbenförmig zusammengelegte Nadeln. Beigegeben sind mkr. Bilder der wichtigsten Fällungen. (Pharm. Post 46. 977—80. 8/11. [25/9.\*] 1913. Wien. Vortrag auf der 85. Versamml. Deutscher Naturforscher und Ärzte. Abt. VIII.) GRIMME.

Eduard Schmitz, *Beitrag zur Harnanalyse. Vortäuschen von Eiweiß durch Esbach nach Hexamethylentetramin.* Nach Unterss. des Vf. gibt Pikrinsäurelsg. mit Hexamethylentetramin einen gelben Nd. von *Trinitrophenolhexamethylentetramin*,  $C_6H_3(NO_2)_3OH \cdot (CH_2)_6N_4$ . Gelbe, in W. wl., in A. ll. Krystalle mit den allgemeinen Formaldehyd- und  $NH_3$ -Rkk. Gibt beim Erwärmen mit überschüssiger KOH eine intensive Rotfärbung. Vorheriger  $NH_3$ -Zusatz beschleunigt die Rk. Vf. konnten nun nachweisen, daß Hexamethylentetramin nach dem Einnehmen sehr schnell in den Harn übergeht, so daß also die Eiweißbest. nach ESBACH irreführende Resultate geben wird. Man tut daher gut, den Nd. in obiger Weise zu prüfen, um dann die Eiweißbest. mit einer anderen Methode auszuführen. (Apoth.-Ztg. 28. 937. 15/11. 1913. Brakel bei Dortmund.) GRIMME.

Hans Rotky, *Über den Diastasegehalt der Faeces.* Zur Best. der Diastase der Faeces ist allein die Methodik mit Organpulvern einwandfrei, da man unabhängig vom Wassergehalt derselben ist und so zu quantitativen Vergleichszahlen gelangen kann. Auch in den Faeces ist die Aktivierung der Diastase von der Salzkonzentration abhängig. Man soll deshalb zur Best. der diastatischen Kraft der Faeces von dialysiertem Material ausgehen u. durch Salzzusatz den optimalen Wert davon ermitteln. Zum Vergleiche soll stets der optimale Wert herangezogen werden. Bei Verwendung von genau berechneten Suspensionen der gepulverten Faeces bewegen sich die Schwankungen für den diastatischen Fettgehalt nicht in all zu weiten Grenzen. Es wird eine größere Untersuchungsreihe anzustellen sein, um einen Durchschnittsnormalwert zu ermitteln, dann bei verschiedenen Erkrankungen event. Schwankungen dieses Normalwertes nach oben oder nach unten zu beobachten u. diagnostisch verwerten zu können. Es dürften dann z. B. Schwankungen etwa weit unter 100 Einheiten schon einen Schluß auf eine Funktionsstörung des Pankreas gestatten. (Münch. med. Wehschr. 60. 2158—61. 30/9. 1913. Prag. Med. Klinik.) PROSKAUER.

G. N. Watson, *Eine neue Prüfung auf Cinchonaalkaloide.* Chinaalkaloide Chinin, Chinidin, Cinchonin und Cinchonidin) geben in schwefelsaurer Lsg. mit einer frisch gesättigten, alkoh. Lsg. von  $\alpha$ -Naphthol (2 Tropfen auf 1 ccm Alkaloidlsg.) einen gelben Nd., l. mit gelber Farbe im Überschuß des Reagenses. (Amer. Journ. Pharm. 85. 502. Nov. 1913. Drogenlab. der Kansas-Univ.) GRIMME.

Irving C. Allen und A. S. Crossfield, *Versuche mit den vom U. S. Bureau of Mines modifizierten Flammpunktsprüfern von Abel-Pensky und Pensky-Martens.* Die XVIII. 1.

Vf. kommen zu folgenden Schlußfolgerungen: Bei Flammpunktsbest. sind vor allem zu berücksichtigen, daß die Versuchsbedingungen den Umständen der Praxis möglichst nahekommen. Die Werte sind auf normalem Barometerstand umzurechnen. Größe und Inhalt des Aufnahmegefäßes, sowie Größe des Thermometers und seine Eintauchtiefe sollen stets gleich sein. Die Wärmesteigerung soll gleichmäßig sein, bei Lampenölen 1°, bei höher entflammenden Ölen 3—5°. Während der Prüfung muß das Öl beständig gerührt werden. Die Zündflamme muß von stets gleicher Höhe sein, gleichen Abstand haben und immer gleiche Zeit brennen. Vor der Prüfung muß das Öl entwässert werden. — Beide untersuchten App. entsprechen diesen Anforderungen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 908—10. November [8/9.\*] 1913. Pittsburgh. Bureau of Mines.) GRIMME.

W. Vanbel und E. Wienerth, *Weitere vergleichende Untersuchungen von Rohkautschuk und Kautschuk mittels der Bromierungsmethoden*. Vf. untersuchten Parakautschuk, daraus hergestellten Weichkautschuk und verschiedene andere Rohkautschuksorten (Südkamerun, Block-Balata, Guayule, hellen Madagaskar, Donde-Mozambique, Negerköpfe) nach der BUDE-AXELRODSchen und der VAUBELSchen Methode (Gummi-Zeitung 26. 1879; C. 1913. I. 1236). Übereinstimmende Ergebnisse wurden beim Parakautschuk erhalten. Dagegen bedarf es noch weiterer Verss., um die Methode für vulkanisierten Kautschuk und andere Rohkautschuksorten anwendbar zu machen. (Gummi-Zeitung 28. 92. 17/10. 1913.) ALEXANDER.

Martin L. Griffin, *Mitteilung über die quantitative Bestimmung von Harz in Papier*. Vf. schlägt folgende Verbesserung der FRANK SAMMETSchen Methode (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 752; C. 1913. II. 1522) vor: Das in Streifen geschnittene Papier wird mit verd. Essigsäure oder HCl durchfeuchtet, wodurch die Verbb. des Harzes mit basischen Cellulosehydraten zers. werden. Die lufttrockene M. wird darauf mit absol. A. extrahiert. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 960. November [24/9.] 1913. Rumford, Maine.) GRIMME.

Ivar Bang, *Über den klinischen Nachweis der Hyperglykämie*. Ein paar Tropfen Blut werden in ein Stückchen Löschpapier aufgesaugt und mit sd. saurer Salzlg. versetzt. Das Eiweiß koaguliert in dem Papier, der Zucker diffundiert aus und wird durch Reduktion einer Kupferlg. bestimmt. Man kann diesen Zucker auch qualitativ nachweisen, vorausgesetzt, daß entsprechende Methoden sich finden lassen. Bei der quantitativen Best. wurde das Oxydul in Lsg. gehalten (und jodometrisch bestimmt); hier muß man im Gegenteil der Ausfällung des Oxyduls zustreben. Vom Blut benutzt man etwa 100 mg mit ca. 0,10 mg Zucker in 5 cm Salzlg., einer Konzentration von 1 : 500000 entsprechend. Der n. Harn enthält etwa 1 : 2500 Zucker und wird ohne jede Verdünnung untersucht. Auf der anderen Seite enthält aber der Harn verschiedene Körper, welche das Cu<sub>2</sub>O in Lsg. halten, und erst bei Ggw. von einem Zuckergehalt von mindestens 1 : 1000 wird das Oxydul ausgeschieden. Es hat sich nun erwiesen, daß eine dem n. Zuckergehalt entsprechende Zuckermenge durch diese Zuckerprobe kein positives Ergebnis liefert, nur wenn die Zuckerkonzentration größer als normal ist, wird Oxydul ausgeschieden, ganz wie beim Harn. Wenn die Probe negativ ausfällt, kann man also nicht sagen, daß keine Hyperglykämie vorliegt. Dagegen kann man sagen, daß, wenn eine vorliegt, ist sie geringer als 0,15%. (Münch. med. Wchschr. 60. 2277. 14/10. 1913. Lund. Med.-chem. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

## Technische Chemie.

**G. Thiem**, *Die Hydrologie im Dienste der Hygiene*. Vf. erörtert diejenigen hygienischen Maßnahmen, welche Einzelbrunnen, sowie die gesamten Wasserleitungsanlagen vor Infektion schützen sollen. Insbesondere behandelt er die Grundwasserversorgung. (Arch. f. Hyg. 80. 40—83. Leipzig.) PROSKAUER.

**Hans Langer**, *Ein neues Verfahren der Chlorkalksterilisation kleiner Trinkwassermengen*. Ein Chlorkalkzusatz von 0,5 g pro l entsprechend etwa 0,12 g freiem Chlor, gibt selbst bei Wässern mit starker Verunreinigung, die einen  $\text{KMnO}_4$ -Verbrauch von 30—40 mg besitzen, eine hinreichende Sicherheit für die Abtötung pathogener Bakterien, namentlich, wenn durch Vermischung des Chlorkalks mit gleicher Menge Kochsalz für feine Verteilung gesorgt wird. Es gelingt durch Zusatz der berechneten Menge Natriumpercarbonat nach der Chlorkalkbehandlung ein geschmacklich völlig einwandfreies W. zu gewinnen. Durch nachträgliche Filtration durch geeignete Filter, z. B. Surofilter, die natürlich oft gereinigt werden müssen, wird ein völlig klares W. gewonnen. Wo also eine Sterilisation durch Hitze ausgeschlossen oder zu zeitraubend erscheint, oder ohnehin Trübungen des W. eine Filtration notwendig machen, kann mittels des Chlorkalks-, Kochsalz- und Percarbonatverf. event. in Kombination mit der Filtration ein Trinkwasser erzeugt werden, das der durch chemische Sterilisierung bis jetzt erreichbaren Grad auf Unschädlichkeit und Genußfähigkeit besitzt. (Dtsch. med. Wochenschr. 39. Nr. 38. 1—12 SS. Freiburg i/Br. Hyg. Inst. u. Unters.-Amt d. Univ. Sep. v. Vf.) PROSKAUER.

**Ekrem Hairi**, *Über den Einfluß der organischen Substanzen auf die Desinfektion des Trinkwassers mit Chlor*. Ein W., welches größere Mengen organ. Substanzen enthält, verbraucht bei seiner Desinfektion mit Chlor größere Mengen von diesem als ein W., das ärmer daran ist. Aus der Best. der organischen Substanzen mit  $\text{KMnO}_4$  können keine Schlüsse auf die hemmende Wrkg. gezogen werden. Viel bessere Resultate ergibt die Best. der chlorbindenden Kraft. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 75. 40—48. [17/7.] 1913. Königsberg i. Pr. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

**C. L. Reimer**, *Zur Kaliendlaugenfrage*. Der Vf. gibt eine Übersicht über die wichtigsten Arbeiten zur *Endlaugenfrage* der letzten Jahre und geht dann näher auf einige Punkte des Gutachtens von DUNBAR (vgl. MAI, Ztschr. f. angew. Ch. 26. 532) ein. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 680—85. 14/11. [15/9.] 1913.) JUNG.

**Raphael Ed. Liesegang**, *Entglasung*. Angabe der zahlreichen Erscheinungen, welche mit dem Wort Entglasung bezeichnet werden. (Sprechsaal 46. 703—4. 13/11. 1913.) BLOCH.

**Wilh. Rudolph**, *Blei-, zink- und bariumfreie Töpferglasuren*. (Vorläufige Mitteilung.) Der Vf. bespricht die Darst. bleifreier Glasuren, welche genau bei gleicher Brenndauer und Temp. wie die bisher verwendeten Bleiglasuren hergestellt werden können, u. bei denen auch die Verwendung barium- u. zinkhaltiger Rohmaterialien ausgeschlossen ist. Charakteristisch für die neuen Glasuren ist der hohe Bortrioxyd-gehalt, durch den der zum Teil sehr hohe Gehalt an Aluminiumoxyd u. Siliciumdixyd ermöglicht wird. Die Säurezahl der Glasuren schwankt zwischen 0,2 u. 1. Viele der Glasuren sind für verschiedene Scherben bis über SK. 8 verwendbar.

Färbende Metalloxyde erteilen den Glasuren eigenartige Färbungen, besonders ergibt Kupferoxyd schöne blaue Töne. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 703. 21/11. [11/10.] 1913. Bayr. tonchem. Lab. u. Werkstätt. d. Kgl. Keram. Fachschule Landshut.)  
JUNG.

A. T. Stuart, *Die Korrosion von Metallen durch Wasser*. Die Verss. des Vfs. wollen 2 Fragen klären, einmal ob die Korrosion in rohem W. rascher vonstatten geht wie in mechanisch gereinigtem, dann wie das W. auf 2 innig verbundene Metalle einwirkt. Die Metalle wurden in der 1. Versuchsreihe (Draht gleicher Dicke und Länge) aufgerollt und 8 Tage in das betreffende W. eingelegt. Dann wurde der Draht mit einem Tuche abgewischt und der Gewichtsverlust festgestellt. Bei der 2. Reihe wurden Drähte von Metallen, die in der elektrischen Spannungsreihe möglichst weit voneinander stehen (Fe + Al, Fe + Cu, Pb + Al, Pb + Cu, Cu + Al), umeinander gedreht und dann aufgerollt. Es ergab sich, daß unter rohem und mechanisch gereinigtem W. durchaus kein Unterschied besteht, eine Ausnahme bildete nur das mit MgO geklärte W. Die Verss. mit 2 Metallen stehen in gutem Einklang mit der Theorie, daß die Korrosion elektrolytischer Natur ist. Betreffs Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 905—6. November [17/6.] 1913. Ottawa, Ont. Chem. Lab., Dep. of Agriculture, Experimental Farm.)  
GRIMME.

James Otis Handy, *Mit Kupfer überzogener oder bedeckter Stahl*. Die Herstellung, Eigenschaften und Verwendung von Metallverbindungen, gewonnen durch Legieren oder Zusammenschweißen von Kupfer und Stahl. Kupfer kann mit Stahl durch Legieren und durch Schweißen vereinigt werden. Bei der ersten Methode wird das Cu geschmolzen, bei letzterer wird es nur so weit erhitzt, daß es plastisch wird. 950° ist die beste Schweißtemp. Beim Schweißprozeß behält das Cu seine volle Leitfähigkeit, während sie in der Legierung vermindert ist. Ebenso behält das Cu bei ersterem Verf. seine Widerstandskraft gegen atmosphärische Einflüsse. Durch 25%ige wss. HCN-Lsg. kann das Cu gel. werden, so daß das Fe frei da liegt. — Vf. bringt eine Zusammenstellung der einschläglichen Patentliteratur und beschreibt ausführlich die Verwendungsmöglichkeiten des mit Cu überzogenen Stahls. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 884—95. November [8/9.\*] 1913. Pittsburghs Testing Labor. Dep. of Research and Chem. Engineering.)  
GRIMME.

H. Rüdiger, *Spiritus- und Spirituspräparateindustrie*. Bericht über den Stand im Jahre 1912. (Chem. Ind. 36. 631—40. 15/10. 660—66. 1/11. 706—11. 15/11. 1913. Frankfurt a/O.)  
BLOCH.

F. Parish, *Untersuchungen über Schmieröle*. Es werden wissenschaftliche und praktische Verss. mitgeteilt, die zeigen, daß das allgemeine Gesetz über Beziehungen von Viscosität zu Kraft eine Modifikation erfährt, wenn Verss. mit Ölen aus Paraffinbasisrohölen mit solchen aus den neuen Texasrohölen mit Asphaltbasis verglichen werden. Bei Verwendung von Paraffinbasisölen wird unter gewissen Bedingungen mit einem Paraffinbasisöl niederer Viscosität eine niedere Kraftablesung erreicht, und die gleich niedere Ableseung kann bei Benutzung eines höher viscosen Texasasphaltbasisöles erzielt werden. Verss. über die Einw. des Ölzuflusses auf die Kraft zeigten, daß ein schweres Asphaltöl einen niederen Reibungskoeffizienten ergibt als ein leichtes Paraffinöl. Weitere Verss. zeigten, daß eine niedrigere Temp. im Lager durch den Gebrauch eines schwereren Asphaltöles erreicht wird, als durch den Gebrauch eines leichten Paraffinöles. Daraus ergibt sich die Änderung der bisher üblichen Anschauung, wonach durch Herabmindern der Viscosität eines aus

irgend einem Rohöl hergestellten Öles eine niedrigere Lagertemp. erreicht wird. (Petroleum 9. 228—35. 19/11. 1913. New York.) JUNG.

Percy H. Walker u. S. S. Voorhees, *Einige Prüfungen von Farben für Eisen, die abwechselnd dem Einfluß von Luft und frischem Wasser ausgesetzt wurden.* Selbsthergestellte Rostschutzfarben aus genau analysierten Pigmenten und Leinöl wurden auf Eisenplatten aufgestrichen. Die Platten wurden in einem Gestell in wagerechter Lage täglich von nachmittags 4 Uhr bis morgens 9 Uhr in frisches W. eingestellt, die andere Zeit standen sie an frischer Luft. Von Zeit zu Zeit wurden die Platten auf Korrosionserscheinungen untersucht. Es ergab sich, daß Mennige und Vermillion (rotes Pb-Chromat) den besten Rostschutz ausgeübt hatten. Die Verss. werden fortgesetzt. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 899—905. Nov. [8/9.\*] 1913. Washington Bureau of Chemistry u. Bureau of Standards.) GRIMME.

Sidney D. Wells, *Einige Versuche über die Verarbeitung der Langblattkiefer auf Papiermasse mittels des Soda- und Sulfatverfahrens.* Aus den Verss. des Vfs. ergibt sich, daß das Holz der Langblattkiefer ein gutes Material zur Papierfabrikation darstellt. Das Sulfatverf. lieferte die beste Papiermasse. Die hohe D. des Holzes gewährleistet eine gute Ausbeute. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 906—7. November [8/9.\*] 1913. Madison. Wisconsin. Lab. f. forstl. Prodd.) GRIMME.

Robert Nowotny, *Erfahrungen aus der Praxis der Holzimprägnierung mit Fluoriden.* Die Ergebnisse der auf Veranlassung der österreichischen Staatstelegraphenverwaltung angestellten Verss. über die Imprägnierung von Telegraphenstangen mit *Fluoriden*, *Zinkchlorid* und *Kupfervitriol* sind in Tabellen zusammengestellt. Fluoride (saurer Zinkfluorid, Natriumfluorid, wl. Zinkfluoride beim Verf. nach MALENKOVIC) haben sich als starke Antiseptica gegen holzzerstörende Pilze erwiesen u. sind dem Kupfervitriol u. Zinkchlorid wesentlich überlegen. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 694—700. 21/11. [8/10.] 1913. Wien.) JUNG.

L. C. Maillard, *Ursprung der cyclischen Basen des Steinkohlenteers.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 1554; C. 1913. I. 648.) Durch eine Mitteilung von E. DONATH über die Lignite (Österr. Chem.-Ztg. [2] 15. 128; C. 1912. II. 449) veranlaßt, weist Vf. darauf hin, daß die durch Kondensation von Zucker und Aminosäuren entstehenden *Huminsubstanzen* beim Erhitzen leicht cyclische Basen bilden, und daß sich der gleiche Vorgang bei der trockenen Dest. der Huminsubstanzen, welche zur B. der Steinkohlen u. Lignite gedient haben, vollziehen wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 850—52. [10/11.\*] 1913.) DÜSTERBEHN.

George A. Burrell und Frank M. Seibert, *Die Kondensation von Gasolin aus Naturgas.* Ein zusammenfassender Bericht über die natürlichen Gasquellen Amerikas, ihre Zusammensetzung, Untersuchung und Verarbeitung auf Gasolin u. Verwertung der hierbei abfallenden Nebenprodd. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 895—98. November [8/9.\*] 1913. Pittsburgh. Bureau of Mines.) GRIMME.

Bronislaw Rozanski, *Die Gewinnung von Gasolin aus Naturgas in Galizien.* Es wird ein Überblick über die Entw. der *Erdgasindustrie* in Galizien u. der Gewinnung des *Gasolins* gegeben und die Herst. von Gasolin aus Erdölgas in der Versuchsanlage der Boryslaw-Tustanowicer Gasgesellschaft in den galizischen Karpathen beschrieben. In einer Tabelle sind Analysen der als Rohmaterial zu Erzeugung von Gasolin dienenden Naturgase aus verschiedenen Quellen zusammengestellt. Mehrere Proben von Naturgasolin wurden untersucht. Die Ergebnisse

sind in Kurven und Tabellen wiedergegeben. (Petroleum 9. 217—24. 19/11. 1913. Lemberg.) JUNG.

**Julius Wohlgemuth**, *Zur Kenntnis der Wirkung der Hundekotbeize*. (Vgl. RÖHM u. GOLDMANN, *Collegium* 1911. 265; C. 1911. II. 908 u. RÖHM, C. 1913. II. 551.) Die Frage nach der Wrkg. der Hundekotbeize ist noch nicht völlig geklärt. Vf. weist darauf hin, daß die Beantwortung dieser Frage keine Schwierigkeiten weiter bieten dürfte, wenn man auf operativem Wege bei verschiedenen Hunden den Pankreassaft und die Galle vom Darne ableitet und nun den Kot der Tiere auf seine Beizkraft prüft; es ist so dreierlei Kot zu erhalten, nämlich solcher, der nur Darmfermente und Galle, solcher, der nur Pankreas- u. Darmfermente und solcher, der nur Darmfermente enthält. (*Collegium* 1913. 585—86. 1/11. [1/10.] Berlin.) RÜHLE.

**W. Moeller**, *Neradol*. Auf die Erwiderung STIASNYS (C. 1913. II. 1712) hebt Vf. nochmals hervor, daß seine Verss., die beschrieben werden, den Zweck hatten, nachzuweisen, daß eine Ähnlichkeit des Neradolgerbmittels mit den vegetabilischen Gerbstoffen weder in Konstitution noch Wirkungsweise besteht. Bei Verwendung von Neradol leidet die Güte des Leders, und es werden die Eigenschaften der mit Neradol behandelten Extrakte beschädigt. (Vgl. nachfolg. Ref.) (*Collegium* 1913. 593—97. 1/11. [20/10.] Hamburg.) RÜHLE.

**Edmund Stiasny**, *Neradol D*. (Vgl. C. 1913. II. 1712.) Nochmalige Zurückweisung der Angriffe MOELLERS (vgl. vorst. Ref.), die auch in der „Ledertechnischen Rundschau“, Nr. 43 vom 23/10. 1913, erschienen sind. Insbesondere wird die Versuchsanstellung MOELLERS als nicht zweckentsprechend kritisiert. (*Collegium* 1913. 597—99. 1/11.) RÜHLE.

## Patente.

**Kl. 6a. Nr. 267436** vom 16/11. 1911. [18/11. 1913].

**Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei**, Berlin, *Verfahren zum Trocknen von Hefe unter Erhaltung ihrer Lebens- und Enzymkräfte*. Abgepreßte Hefe wird mit Zucker bis zur Verflüssigung gemischt und die erhaltene M. ohne vorheriges Abpressen der Fl. bei 40—60° getrocknet.

**Kl. 8a. Nr. 267408** vom 1/2. 1913. [18/11. 1913].

**Carl Sunder** und **Moritz Ribbert**, Akt.-Ges., Hohenlimburg i. W., *Verfahren zum Weiß- oder Buntätzen von Indigo oder anderen auf gleiche Weise ätzbaren Farbstoffen*, dadurch gekennzeichnet, daß man auf den gefärbten Stoff eine Druckfarbe aus Glucose, Zinkoxyd und Zinnsalz oder Zinnoxidul und erforderlichenfalls nicht ätzbaren Küpenfarbstoff aufdrückt, trocknet und hierauf durch ein 20° Bé. starkes sd. Bad von Natron- oder Kalilauge durchgehen läßt, wäscht u. trocknet.

**Kl. 12a. Nr. 267346** vom 13/10. 1912. [15/11. 1913].

**Johannes von Kruszewski**, Berlin, *Verfahren zur Herstellung einer aktiven Kohle von großer Absorptionskraft*, dadurch gekennzeichnet, daß man Torf mit einem bestimmten Wassergehalte längere Zeit der Einw. von alkal. Substanzen, wie Kali, Natron, Soda, Pottasche, Kalk, Baryt, unterwirft und die so behandelte M. nach weiterem Eintrocknen in geeigneten App. bei Luftabschluß bis zum Aufhören der Gasentw. erhitzt. Das erhaltene Prod. stellt ein tiefschwarzes, äußerst

fein verteiltes Pulver dar, welches vorzüglich geeignet ist für die Klärung von Siewässern und für die Desodorierung von Fll. und Gasen. Für bestimmte Verwendungszwecke empfiehlt es sich, das Material mit sehr geringen Mengen von Fällungs- und Sterilisierungsmitteln zu vermischen, als welche besonders Eisenoxydsulfat, Aluminiumsulfat und Kupfersulfat in Betracht kommen.

**Kl. 12a. Nr. 267443** vom 16/8. 1912. [18/11. 1913].

Leon Pilaski, Warschau, *Verfahren zur Herstellung aktiven Kohlepulvers für Reinigungs- und Filtrationszwecke*, dadurch gekennzeichnet, daß als Rohmaterial Hausmüll und Straßenkebricht verwandt werden. Die größeren Abfälle werden der Einw. chemischer Agenzien, wie z. B. des gebrannten Kalks, ausgesetzt. Das auf diese Weise erhaltene Substanzgemisch wird dann einer trockenen Dest. unterworfen und der erhaltene Koks zu Staub gemahlen.

**Kl. 12i. Nr. 267379** vom 17/9. 1912. [18/11. 1913].

Hans Hirschlaff, Brüssel, *Verfahren zur Herstellung von flüssiger Kohlensäure oder anderer in Gasgemischen verschieden schwer verdichtbarer Bestandteile vorhandener Gase durch Druck und Kälte*. Zum erstmaligen Erreichen eines tiefen Beharrungszustandes und der im Dauerbetrieb erforderlichen Kälte wird ein besonderes Hilfsmittel, wie komprimierte Luft o. dgl., angewandt, welche in einem regelbaren Verhältnis und gemeinsam mit den komprimierten Mischgasen vor einem die Abscheideflasche umgebenden Wärmeaustauscher zur vollkommenen Expansion u. in letzterem zur Kälteabgabe gelangt.

**Kl. 12i. Nr. 267513** vom 7/2. 1913. [21/11. 1913].

Hugo Ising, Berlin, *Bleikammer für die Schwefelsäureherstellung*. Im Inneren der Bleikammer sind an den Wandungen in verschiedener Höhe Leisten von solcher Form übereinander angebracht, daß die S. von diesen abfließen u. auf den Boden tropfen muß, wobei zweckmäßig die Breite der einzelnen Leisten eine derartige ist, daß die S. von den höheren Leisten abtropfen kann, ohne die tiefer befestigten zu treffen.

**Kl. 12k. Nr. 267514** vom 11/7. 1912. [21/11. 1913].

Constantin Krauss, Cöln-Braunsfeld, Hubert Kappen, Jena, und Aktiengesellschaft für Stickstoffdünger, Knapsack, Bez. Cöln, *Verfahren zur Abscheidung von cyanamidkohlen-saurem Kalk aus Calciumcyanamidlösung mittels Kohlensäure, bzw. hohlensäurehaltigen Gasen*, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlung der Rohcalciumcyanamidlag. mit Kohlensäure oder kohlen-säurehaltigen Gasen in Ggw. einer den Calciumcyanamid-gehalt überschreitenden Menge von freiem Calciumhydroxyd vorgenommen wird. Auf diese Weise werden 82% des vorhandenen Cyanamids ausgefällt, während bei Abwesenheit von freiem Calciumhydroxyd nur 32% als Calciumsalz der Cyanamidkohlen-säure ausfallen.

**Kl. 12k. Nr. 267595** vom 2/2. 1913. [22/11. 1913].

Chemische Fabrik von Heyden, Akt.-Ges., Radebeul b. Dresden, *Verfahren zur Darstellung von Dialkalcycyanamid*. Ätzalkalien geben beim Erhitzen mit Cyanamid und dessen Polymeren, insbesondere mit Dicyandiamid, Dialkalcycyanamid in guter Ausbeute. Es tritt also eine Rückverwandlung der polymerisierten Formen des Cyanamids in einfache Verbb. ein. Das gebildete W. entweicht zum großen Teil dampfförmig, während ein anderer Teil von der Schmelze absorbiert wird u. unter Ammoniakentw. auf das Cyanamidsalz einwirkt. Durch Zusatz wasserbindender oder wasserzersetzender Mittel, z. B. Calciumoxyd, Strontiumoxyd,

Bariumoxyd, Alkalioxyd, Alkaliamid, Alkalimetall u. dgl., kann man die Ausbeute an Dialkalicyanamid steigern.

**Kl. 12m. Nr. 267543** vom 19/5. 1912. [22/11. 1913].

**Lipsia, Chemische Fabrik, Mügeln, Bez. Leipzig, Verfahren zur Darstellung eines sehr lockeren und leichten Calcium-Magnesiumcarbonats**, dadurch gekennzeichnet, daß man gebrannte dolomitische Kalke in wss. Suspension mit Kohlensäure oder kohlenstoffhaltigen Gasen unter Druck behandelt u. die Bicarbonate durch Erhitzen wieder zersetzt.

**Kl. 12o. Nr. 267260** vom 10/3. 1910. [18/11. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 250356; frühere Zus.-Patt. 253707 u. 253708; C. 1913. I. 81.)

**Nathan Grünstein, Frankfurt a. M., Verfahren zur Darstellung von Acetaldehyd und seinen Kondensations- und Polymerisationsprodukten aus Acetylen**, dadurch gekennzeichnet, daß man die Absorption des Acetylens vom ersten Stadium des Prozesses an in einer Acetylenatmosphäre vornimmt. Hierdurch wird die Absorption des Acetylens beschleunigt.

**Kl. 12o. Nr. 267306** vom 10/5. 1912. [15/11. 1913].

**Vereinigte Chininfabriken Zimmer & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M., Verfahren zur Hydrierung organischer Verbindungen**, darin bestehend, daß man die zu hydrierenden Körper mit Ameisensäure u. mit feinverteilten Platinmetallen oder kolloidalen Lsgg. solcher Metalle behandelt. — Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. von *Hydrochininsulfat* aus *Chininbisulfuricum*, 2 $\frac{1}{2}$ %ig. Ameisensäure u. *Palladiummoor* oder kolloidalem Palladium, sowie von *Hydrozimtsäure* aus *Zimtsäure* (in A.), Ameisensäure u. Palladiummoor.

**Kl. 12o. Nr. 267445** vom 10/10. 1912. [17/11. 1913].

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln, Verfahren zur Darstellung von  $\beta$ -Nitroverbindungen der Acyl-p-diaminoanthrachinone**. Es wurde gefunden, daß beim Behandeln von Acylverb. der p-Diaminoanthrachinone in indifferenten Lösungs- oder Verdünnungsmitteln mit Salpetersäure zweckmäßig in der Wärme eine Nitrogruppe in o-Stellung zu einer Aminogruppe eintritt, ohne daß eine Nitrierung der Seitenkette oder eine Abspaltung der Acylreste stattfindet. Das *1,4-Dibenzoyldiaminoanthrachinon* (in Nitrobenzol) gibt mit Salpetersäure 42,5° Bé. bei 90° *2-Nitro-1,4-dibenzoyldiaminoanthrachinon*, orangefarbene, feine Nadeln, Lsg. in konz. Schwefelsäure schwach u. stumpf blutrot. Gibt mit konz. Schwefelsäure bei 90° *2-Nitro-1,4-diaminoanthrachinon*, dessen Sulfat sich auf Zusatz von wenig W. in orangefarbenen Krystallen ausscheidet; durch Behandeln mit mehr W. wird die freie Base erhalten, grünblaue Nadeln (aus organ. Lösungsmitteln), Lsg. in konz. Schwefelsäure fast farblos, auf Zusatz von Borsäure bei gelindem Erwärmen kornblumenblau mit charakteristischen Absorptionslinien im roten, gelben und grünen Teil des Spektrums. Die Lsg. in Schwefelsäure wird auf Zusatz von Formaldehyd grünblau. Durch Reduktionsmittel wird *2-Nitro-1,4-diaminoanthrachinon* in *1,2,4-Triaminoanthrachinon* übergeführt. — *1,4-Diaminoanthrachinonurethan* liefert *2-Nitro-1,4-diaminoanthrachinonurethan*, derbe, tief orangerot gefärbte, glänzende Krystalle, aus organ. Lösungsmitteln orange- bis scharlachrot gefärbte Prismen, die sich anfangs gelb, später stumpf orangerot in Schwefelsäure lösen. Beim Erwärmen mit 90%ig. Schwefelsäure auf 90° bildet sich *2-Nitro-1,4-diaminoanthrachinon*. — Aus dem Urethan des *1,4,5,8-Tetraaminoanthrachinons* erhält man einen  $\beta$ -Nitrokörper, der aus Pyridin, in welchem er sich mit kirschroter Farbe löst, in blauvioletten Nadeln krystallisiert u. beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure unter Zusatz von



Borsäure eine lebhaft grünblaue Lsg. mit charakteristischem Spektrum gibt. Durch Verseifung liefert er *Mononitrotetraaminoanthrachinon*.

**Kl. 12o. Nr. 267544** vom 15/7. 1911. [20/11. 1913].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von 1-Chloranthrachinon*, darin bestehend, daß man *1-Anthrachinonsulfosäure* oder ihre Salze mit Thionylchlorid auf höhere Temp. erhitzt. Es bildet sich intermediär das Sulfochlorid, welches unter Verlust von  $\text{SO}_2$  in *1-Chloranthrachinon* übergeht.

**Kl. 12q. Nr. 267381** vom 20/12. 1911. [15/11. 1913].

Richard Wolfenstein, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Derivaten der Salicylsäure*. Es hat sich gezeigt, daß man Salicylsäure mit polyhalogenhaltigen Alkoholen nach den üblichen Methoden verestern kann und so neue, therapeutisch wertvolle Prodd. erhält. — *Salicylsäureacetonchloroformester*, aus *Salicylsäurechlorid* und *Acetonchloroform* bei  $120-140^\circ$  in  $1\frac{1}{2}$  Stdn., Krystalle aus Lg., F.  $81-82^\circ$ , Kp. ca.  $170^\circ$  (Zers.), ll. in A., wl. in W. — *Trichlorisopropylsalicylsäureester*, aus *Salicylsäure*, *Trichlorisopropylalkohol* u. *Zinkchlorid* bei  $100-110^\circ$  in 2 Stdn., ölige Fl., ll. in organ. Fl., wl. in W., gibt mit  $\text{FeCl}_3$  eine rötliche Färbung. — *Salicylsäureacetonbromoformester*, aus *Acetonbromoform*, *Salicylsäure* u. *Zinkchlorid* bei  $100$  bis  $110^\circ$  in 2 Stdn., F.  $90-91^\circ$ .

**Kl. 12q. Nr. 267411** vom 2/7. 1912. [15/11. 1913].

Bayer & Co., Budapest, *Verfahren zur Darstellung einer mercurierten Amino-Verbindung*. Beim Erhitzen von *Tyrosin* in W. mit Quecksilberoxyd entsteht eine Verb.  $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_3\text{NHg}$ , unl. in W., ll. in Natron u. Kalilauge, unl. in k. verd. Mineralsäuren, organischen Fl. Die Verb. soll in der Therapie verwendet werden.

**Kl. 12q. Nr. 267412** vom 20/12. 1912. [15/11. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 267411; s. vorsteh. Ref.)

Bayer & Co., Budapest, *Verfahren zur Darstellung einer mercurierten Amino-Verbindung*. Es wurde gefunden, daß man die Verb.  $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_3\text{NHg}$  auch durch Erhitzen der wss. Lsg. des *Tyrosins* mit Quecksilberoxydsalzlsgg. erhalten kann.

**Kl. 12q. Nr. 267700** vom 2/2. 1912. [26/11. 1913].

Herman Decker, Hannover, *Verfahren zur Darstellung von N-Monoalkylderivaten des Homopiperonylamins*. Es wurde gefunden, daß man N-Monoalkylderivate des Homopiperonylamins dadurch erhalten kann, daß man die primären Kondensationsprodd. des Homopiperonylamins mit Aldehyden unter Ausschluß von W. alkylt und die so erhaltenen quaternären Ammoniumverb. in üblicher Weise spaltet. Beim Erhitzen des Kondensationsprod. aus Benzaldehyd u. Homopiperonylamin,  $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{NO}_2$ , mit Jodmethyl in Bzl. erhält man das methylierte *Benzylidenhomopiperonylamin*, das durch Wasserdampf in Benzaldehyd und *Monomethylhomopiperonylamin*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$ , zerlegt wird, wasserhelles Öl, Kp.<sub>4</sub>  $156-158^\circ$  (korr.). Es zieht an der Luft Kohlensäure an und bildet ein weißes, fein krystallinisches Carbonat, F.  $72-75^\circ$ . — *Hydrochlorid*, glänzende, weiße Blättchen aus A., F.  $178$  bis  $180^\circ$ , ll. in W., A. *Nitrat*, gelbe Blättchen, F.  $166-167^\circ$ , sl. in A., wl. in Bzl., *Jodhyd.*, glänzende, weiße Blättchen aus Essigester, F.  $135-136^\circ$  (korr.), l. in A., wl. in Essigester. *N-Monoäthylhomopiperonylaminjodhydrat*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$ , HJ, krystallinisches Pulver aus A. + Ä., F.  $126-128^\circ$ , sl. in Aceton, ll. in W., A., wl. in h. Essigäther, k. Bzl., unl. in Ä., PAe.

**Kl. 18b. Nr. 267582** vom 13/10. 1911. [21/11. 1913].

**Kurt Albert, Chemische Fabrik, Amöneburg b. Biebrich a. Rh., Siemens-Martinofen zum Verarbeiten von eisen- oder eisenoxydhaltigen Massen, die flüchtige Metalle enthalten, zwecks Gewinnung der flüchtigen Metalle neben Herstellung von Eisen.** Außer den gebräuchlichen Siemenskammern sind noch andere davon unabhängige, leicht zugängliche und leicht zu reinigende Kanäle, bezw. Wärmerückgewinner angeordnet, durch welche die mit den flüchtigen Metallen beladenen Abgase geführt werden.

**Kl. 22a. Nr. 267042** vom 14/2. 1912. [17/11. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 204102; frühere Zus.-Patt. 205661, 205662, 205663, 205664, 205665, 205666 und 214497; C. 1909. II. 1513.)

**Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Darstellung orangefarbener substantiver Disazofarbstoffe.** Man erhält durch Verwendung von Nitro-m-diaminen als Endkomponente orangefarbene Prodd., die sich insbesondere vor den Pyrazolonfarbstoffen des früheren Zusatzpatents 205664 durch gelbere, schönere Nuancen, besseres Ziehvermögen und erhöhte Alkaliechtheit auszeichnen.

**Kl. 22b. Nr. 267417** vom 28/6. 1912. [18/11. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 251020; C. 1912. II. 1320.)

**Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Herstellung von Halogensubstitutionsprodukten der Farbstoffe gemäß Patent 251020.** Es wurde gefunden, daß sich die gemäß dem Patent 251020 erhältlichen Farbstoffe, insbesondere auch die nicht halogenhaltigen, bei der Einw. von Halogenen oder halogenabgebenden Mitteln in neue Halogensubstitutionsprodd. überführen lassen, welche neben zum Teil grünerer Nuance höhere Lichtbeständigkeit der Leukoverbb. aufweisen. Der blaue Küpenfarbstoff aus *Chinon* und *Anthranol* liefert mit Brom in Nitrobenzol einen Küpenfarbstoff, der Baumwolle aus der Hydrosulfitküpe grün färbt, die Lsg. in  $H_2SO_4$  ist braunrot. Mit Sulfurylchlorid entsteht ein Farbstoff, der Baumwolle grün färbt, die Lsg. in  $H_2SO_4$  ist violettbraun. In Tetrachlorkohlenstoff entsteht mit Brom ein blauer Küpenfarbstoff, l. in  $H_2SO_4$  mit braunroter Farbe.

**Kl. 22b. Nr. 267418** vom 12/10. 1912. [17/11. 1913].

**Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Darstellung von Küpenfarbstoffen der Benzanthronreihe.** Es hat sich gezeigt, daß man neue wertvolle Küpenfarbstoffe erhält, wenn man in die Aminogruppe von Dibenzanthronen, wie Cyananthren, Violanthren, Isoviolanthren, Radikale, wie Alkyle, Aryle, Alkaryle, Aldehydreste, Säurereste usw. einführt. Die erhaltenen Küpenfarbstoffe besitzen andere Nuancen als die verwendeten Aminoderivate und sind im allgemeinen diesen insbesondere gegenüber Oxydationsmitteln an Echtheit überlegen. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Herst. von Farbstoffen aus *Aminoviolanthren* und Jodäthyl, Benzoylchlorid oder Benzylchlorid und aus *Aminoisoviolanthren* und Jodäthyl, Benzylchlorid oder Formaldehyd.

**Kl. 22b. Nr. 267522** vom 23/8. 1912. [20/11. 1913].

**Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Darstellung von Küpenfarbstoffen der Anthracenreihe, dadurch gekennzeichnet, daß man o-Halogendianthrimide mit Halogenwasserstoff abspaltenden Mitteln behandelt.** 2-Brom-1,1'-dianthrimid liefert beim Erhitzen mit Kaliumacetat und Kupferjodür in Naphthalin einen Küpenfarbstoff, Krystalle aus Chinolin, der in allen seinen

Eigenschaften mit dem in Beispiel 1 des Patents 251021 (C. 1912. II. 1245) beschriebenen Prod. übereinstimmt. Das gleiche Ergebnis wird erzielt, wenn man Aluminiumchlorid mit 2-Brom-1,1'-dianthrimid erhitzt. Letzteres erhält man durch Umsetzen von 2-Brom-1-aminoanthrachinon und 1-Chloranthrachinon in kochendem Amylalkohol in Ggw. von Kaliumacetat und Kupferacetat, gelbbraune, feine Kristalle aus Chlorbenzol, F. 298—300° (Zers.), l. in  $H_2SO_4$  mit gelbgrüner, unter Zusatz von Formaldehyd oder Borsäure mit blauer Farbe.

**Kl. 22b. Nr. 267523** vom 29/11. 1912. [20/11. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 264943; C. 1913. II. 1441.)

**Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Darstellung von Anthrachinonthiazolen.** Es wurde gefunden, daß man zu Thiazolderivaten des Anthrachinons in guter Ausbeute und Reinheit gelangt, wenn man 2-Aminoanthrachinone oder deren Derivate, bei denen eine o-Stellung neben der oder den Aminogruppen frei ist, mit Benzalchlorid bei Ggw. von Schwefel oder schwefelabgebenden Substanzen erhitzt. Beim Erhitzen von 2,6-Diaminoanthrachinon mit Benzalchlorid und Schwefel entsteht ein Thiazolderivat, gelbe Kristalle aus Dichlorbenzol, das Baumwolle aus der Hydrosulfitküpe in sehr kräftigen, gelben, hervorragend echten Tönen anfärbt.

**Kl. 22b. Nr. 267546** vom 3/11. 1909. [20/11. 1913].

**Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Darstellung eines gelben Farbstoffs der Anthracenreihe.** Es wurde gefunden, daß beim Erhitzen der  $\omega$ -Dihalogen-2-methylantrachinone mit metallischem Kupfer ein gelber Küpenfarbstoff entsteht, der sich in derselben Weise wie Flavanthren verwenden läßt, aber viel satter als dieses färbt. Die Darst. erfolgt am zweckmäßigsten in Ggw. von indifferenten Lösungsmitteln, wie z. B. Nitrobenzol  $\omega$ -Dibrom-2-methylantrachinon liefert beim Erhitzen mit Kupferpulver in Nitrobenzol einen Farbstoff, die aus Nitrobenzol umkrystallisiert ein gelbes krystallinisches Pulver bildet, fast unl. in niedrig sd. Fl., F. über 300°, die Lag. in  $H_2SO_4$  ist blaurot, die in rauchender  $H_2SO_4$  grün. Beim Kochen mit Chromsäure in Eg. entsteht Anthrachinon-2-carbonsäure. Beim Erhitzen mit Brom addierter Brom ohne Bromwasserstoffabspaltung. Analog dem  $\omega$ -Dibrom-2-methylantrachinon reagieren auch dessen  $\beta$ -Chlorsubstitutionsprodd., welche das Chlor nicht in demselben Benzolkern des Anthrachinons wie die Methylgruppe enthalten und aus den durch Kondensation von 4-Chlorphthalsäure mit Toluol erhältlichen 6- oder 7-Chlor-2-methylantrachinonen gewonnen werden.

**Kl. 22b. Nr. 267833** vom 26/9. 1912. [28/11. 1913].

**Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Darstellung eines Küpenfarbstoffs der Anthracenreihe,** dadurch gekennzeichnet, daß man 1,1'-Diamino-2,2'-dianthrachinonyl mit sauren oder neutralen Kondensationsmitteln behandelt. 1,1'-Diamino-2,2'-dianthrachinonyl, erhalten durch Erhitzen von 1-Nitro-2-halogenanthrachinon mit halogenabspaltenden Mitteln, wie metallisches Kupfer und nachherigem Reduzieren des 1,1'-Dinitro-2,2'-dianthrachinonyls, liefert beim Erhitzen mit konz.  $H_2SO_4$  und  $ZnCl_2$  *cis-bis-angulares* (1,2,7,8)-Diphthaloyl-carbazol,  $C_{28}H_{18}O_4N$ , das mit dem im Beispiel der Patentschrift 251021 (C. 1912. II. 1245) beschriebenen Prod. identisch ist.

**Kl. 22e. Nr. 267384** vom 26/2. 1911. [17/11. 1913].

**Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Darstellung von gelben Wollfarbstoffen.** Durch die Patente 259145 u. 266875 (C.

1913. I. 1743; II. 1908) sind Verf. zur Darst. von gelben Küpenfarbstoffen geschützt, darin bestehend, daß Indigo, bezw. 5,5'-Dimethylindigo mit Benzotrichlorid und Chlorzink, zweckmäßig in Ggw. von Benzyl-, Benzal- oder Benzoylchlorid, erwärmt werden. Diese Produkte liefern beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure wasserl. Sulfosäuren, welche wertvolle gelbe Säurewollfarbstoffe darstellen. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Sulfurierung des aus Indigo dargestellten Farbstoffs  $C_{13}H_{11}N_2O_2$ , sowie des aus 5,5'-Dimethylindigo dargestellten gelben Küpenfarbstoffs.

**Kl. 29 b. Nr. 267487** vom 14/2. 1913. [18/11. 1913].

Carl Netz & Co., Breslau, und Franz Koch, Görlitz, *Verfahren zur Entfettung roher oder bearbeiteter Faserstoffe mit Fettlösungsmitteln*. Es werden als Lösungsmittel Dichloräthylen oder Trichloräthylen oder ihre Mischungen mit anderen Fettlösungsmitteln benutzt. Man kann Wolle längere Zeit mit h. Trichloräthylen behandeln, ohne daß die Geschmeidigkeit der Faser durch Fettaustrocknung leidet.

**Kl. 30 h. Nr. 267560** vom 1/11. 1910. [20/11. 1913].

Richard Weil, Frankfurt a/M., *Verfahren zur Züchtung des Mutterkornpilzes*, darin bestehend, daß man entweder aus dem Belag des reifenden Mutterkorns oder aus reifem, frischem oder getrocknetem, zum Keimen gebrachten Mutterkorn oder aus reifem, frischem oder aus unreifem Mutterkorn oder endlich aus reifem oder unreifem, zuvor mit antiseptischen Lsgg. behandeltem Mutterkorn Conidien, bezw. Mycelfäden auf die in der Bakteriologie übliche Weise in Reinkultur züchtet.

**Kl. 39 b. Nr. 267476** vom 23/10. 1910. [18/11. 1913].

Georges Reynaud, Paris, *Verfahren zur Herstellung von künstlichem Kautschuk*, durch Behandeln von Terpentinöl o. dgl. mit Schwefelsäure, gegebenenfalls in Ggw. von Kautschuk, dadurch gekennzeichnet, daß man auf in einem absorbierenden Stoff, wie nichtvulkanisiertem Kautschuk, feinverteiltes Terpentinöl oder ähnliches Öl nacheinander Schwefelsäure von steigender Konzentration in der Kälte einwirken läßt.

**Kl. 40 a. Nr. 267531** vom 21/4. 1912. [21/11. 1913].

Edgar Arthur Ashcroft, Sogn (Norwegen), *Verfahren zur Abscheidung von Metallen aus zinkhaltigen Erzen oder sonstigen Materialien*, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalle so gefällt werden, daß das Zink getrennt von den anderen Metallen erhalten wird, wie z. B. durch Fällern mit Ammoniak und darauffolgendes Wieder-auflösen des Zinkhydrats durch einen Überschuß von Ammoniak, Abscheiden der Lsg. und Fällern des Zinkhydrats, etwa durch Abtreiben des gasförmigen Ammoniaks durch Wärme oder durch Behandeln der Lsg. mit einer S. oder durch Versetzen der Lsg. mit einer weiteren Menge von gereinigtem Zinkchlorid. Eine weitere Verbesserung besteht in einer Vervollkommnung der Dehydratisierung des geschmolzenen Zinkchlorids, bevor es elektrolysiert wird, durch Hindurchgehenlassen eines Stromes von Chlor, bei ungefähr 500° oder höherer Temp., eine kurze Zeit hindurch mit oder ohne Verminderung des atmosphärischen Druckes.

**Kl. 78 c. Nr. 267542** vom 28/4. 1912. [22/11. 1913].

Vereinigte Köln-Rottweiler Pulverfabriken, Berlin, *Verfahren zur Herstellung direkt detonierender Sprengstoffgemische*, dadurch gekennzeichnet, daß die Salze von Nitronaphthalinsulfosäuren mit Nitraten, gegebenenfalls unter Zusatz anderer Sprengstoffkomponenten, vermengt werden.