

Apparate.

P. J. Montagne, Laboratoriumsmitteilungen. Der Vf. beschreibt einen *Kühler*, der besonders in solchen Fällen gute Dienste leistet, wenn nach dem Erhitzen unter Rückflußkühlung abdestilliert werden soll. Dies geschieht in der Weise, daß der Kolben zuerst an dem einen Ende eines durch den schräg gehaltenen Kühler gehenden Rohres, dann an dem anderen Ende angesetzt wird. In einer weiter angegebenen Form eignet sich der Kühler zum Abdestillieren von Lösungsmitteln, die nicht mit Kork in Berührung kommen sollen. (Chemisch Weekblad 10. 960. 1/11. 1913. Leiden.)
SCHÖNFELD.

W. Plücker, Einfacher Destillationsaufsatz. Bei dem neuen *Destillationsaufsatz* ist der Destillationsraum 5 mm weit und mit Glasperlen gefüllt, unten sind zwei kleine Glasstäbchen eingeschmolzen, um das Herausfallen der Glasperlen zu verhindern. Der Destillationsraum ist innen und außen von je einem Mantel umgeben, die miteinander in Verb. stehen. Durch den seitlichen Ansatz füllt man eine gewisse Menge Fl. von dem Kp. derjenigen, welche man gewinnen will, nebst ein paar Siedesteinchen ein. Beim Destillieren erhitzen die aufsteigenden Dämpfe diese Fl., die in dem kleinen Rückflußkühler, den der seitliche Ansatz trägt, verdichtet wird. Auf diese Weise wird der Destillationsraum immer auf derselben Temp. erhalten. Der App. wird von der Firma PAUL ALTMANN, Berlin NW. 6, in den Handel gebracht. (Chem.-Ztg. 37. 1441. 22/11. 1913. Solingen.)
JUNG.

M. Rüdiger, Einfacher Einhängenkühler. Der *Einhängenkühler* (Fig. 3) ist aus einem einfachen Glasrohr gebogen und wird in dem Hals des Siedekolbens eingehängt. Der Kühlwasserzufluß erfolgt durch den in Schlangenwindungen gebogenen, der Abfluß durch den geraden Arm. Der Kühler wird von der Firma WAGNER & MUNZ, München, Karlstraße, hergestellt. (Chem.-Ztg. 37. 1465. 20/11. 1913.)
JUNG.

Maurice François, Laboratoriumsnotizen. — *Apparat zur kontinuierlichen Erschöpfung für die Analyse.* Die Röhre *b* (vergl. Fig. 4) ist unten offen und etwas erweitert, oben geschlossen und läuft dort in einen kegelförmigen, vorspringenden Ansatz aus. Unter diesem vorspringenden Teil findet sich ein Loch von 4 mm Durchmesser. Die Röhre besitzt einen äußeren Durchmesser von mindestens 1 cm. Man bringt die Röhre *b* in den Zylinder *a* u. stopft den Zwischenraum zwischen *a* u. *b* an dem erweiterten Teil von *b* in einer Höhe von 3—4 cm mit Watte aus. Der noch freigebiebene Zwischenraum dient zur Aufnahme des zu erschöpfenden

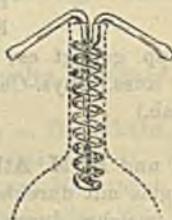


Fig. 3.



Fig. 4.

Pulvers, welches die kegelförmige Spitze von *b* nicht erreichen darf, und welches man mit etwas Watte bedeckt. Man setzt den so beschickten Zylinder *a* auf einen Kolben mit kurzem, sehr weitem Hals auf und verbindet den App. schließlich mit einem Rückflußkühler. Ein Zylinder von 20 cm Länge und 3 cm Durchmesser eignet sich zur Aufnahme von 30–40 g Substanz, ein solcher von 15 cm Länge und 2,5 cm Weite, bezw. 25 cm Länge und 3,5 cm Weite zur Aufnahme von 10, bezw. 100 g Substanz. Man verwende Korkstopfen und entfettete Watte. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 8. 409–10. 1/11. 1913.)

DÜSTERBEHN.

A. Gerasimow, Zur Frage der Konstanthaltung der Temperaturen. Bekanntlich ist man beim Konstanthalten der Temp. mittels siedender Fl. nur an eine Temp. (den Kp. der Fl.) gebunden, wenn man bei konstantem Druck arbeitet. Dagegen kann man den Kp. eines Gemisches zweier bei verschiedenen Temp. siedender Fl. durch Variation der Zus. beliebig ändern. Ist das Siedegeß mit der Außenluft verbunden, so gelingt es nicht, konstante Temp. zu erzielen, da die leichter siedende Fl. zuerst verdampft, und der Kp. des Gemisches steigt. Vf. hat einen *Thermostaten* konstruiert (Fig. 5), wo die konstante Temperatur durch das Sieden eines Flüssigkeitsgemisches bei Ausschluß der Verbindung mit der Außenluft stattfindet. Das Flüssigkeitsgemisch siedet im Kolben *A*; die Dämpfe gelangen durch das Rohr *k* in das als Thermostat dienende breite Rohr *B*; hier kondensieren sich die Dämpfe zum Teil u. fließen in den Kolben zurück, zum Teil aber gelangen sie durch das Rohr *m* in den Kühler *C*, von wo sie durch den Stutzen *D* und Rohr *i* als Fl. in den Kolben gelangen. Zur Erzielung eines gleichmäßigen Siedens ist erforderlich, daß im Rohr *i* beim Abfließen sich eine Kette aus Luftblasen und Fl. bildet, was erreicht wird durch das im Stutzen befindliche feinmaschige Drahtnetz *p*. Die im App. vor Beginn des Siedens befindliche Luft gelangt mit den kondensierten Flüssigkeitsdämpfen in den Kolben und bewirkt ein gleichmäßiges Sieden. Als Verschlüsse dienen Korken, welche oben mit Quecksilber vergossen sind. Zwecks Regulierung der Gaszufuhr dient das mit Hg gefüllte U-Rohr *e*. Wenn der Dampfdruck im Innern des App. steigt, wird das Hg im U-Rohr verschoben, wodurch ein starker Elektromagnet einen federnden Gashahn schließt.

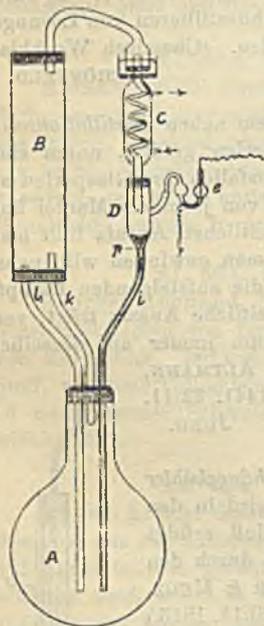


Fig. 5.

Mittels dieses App. gelingt es, die Temp. während mehrerer Stunden konstant zu halten. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 1668–77. 16/10. [15/4.] 1913. Kasan. Univ. Anorg. Lab.)

FISCHER.

J. G. Boyd und H. M. Atkinson, Ein einfacher Thermoregulator. In einem starken Reagensglas mit durchbohrtem Gummistopfen reicht bis fast auf den Grund ein Capillarrohr, welches durch den Gummistopfen hindurchgeht, und deren oberes Ende in einen Teil eines Filterrohres mittels eines Gummibandes festsetzt. Das Filterrohr hat einen doppelt durchbohrten Stopfen mit zwei rechtwinklig umgebogenen Glasröhren, wovon das eine, schräg abgeschliffene bis dicht an das Capillarrohr reicht, und das andere etwas unterhalb des Gummistopfens endigt.

In das weite Reagensglas wird Quecksilber gegossen und darüber Toluol oder eine andere Fl. Nachdem man sich überzeugt hat, daß das Capillarrohr mit Hg gefüllt ist, gießt man noch etwas Hg in das Filterrohr, so daß das Ende des Capillarrohres bedeckt ist. (Chem. News 108. 248. 21/11. 1913. Technical Inst. Simerick.)

JUNG.

W. Gaede, *Eine neue Kolbenpumpe für hohes Vakuum*. (Vgl. Ann. der Physik [4] 41. 289; C. 1913. II. 333.) Vf. beseitigt die bei der gewöhnlichen Kolbenpumpe stets wieder in das Vakuum eindringenden Wasserdämpfe durch ein Gewebe, welches das W. von Schmieröl trennt. Der Ölverbrauch wird auf ein Minimum reduziert. So erhält er Vakua von 0,00005 mm (ohne Vorpumpe). (Physikal. Ztschr. 14. 1238—40. 1/12. [11/11.] 1913. Freiburg i. Br. Techn.-physikal. Inst. d. Univ.)

BYK.

Billon-Dagnerre, L. Medard und H. Fontaine, *Über eine neue Anordnung einer eingetauchten Quecksilberlampe mit praktisch kaltem Licht*. Die von den Vff. beschriebene *Quecksilberlampe* besteht aus einem zylindrischen Rohr von umgekehrter U-Form, das an seinen umgebogenen Enden die Elektroden trägt u. sich in einem flaschenförmigen Quarzgefäß befindet, dessen Wandung an der dem austretenden Licht gegenüberliegenden Seite parabolisch gekrümmt und mit einem reflektierenden, Metall- oder Emailüberzug versehen ist. Die ganze Lampe ist eingetaucht in einen mit W. gefüllten Behälter, in dessen Wand zweckmäßig der Lichtkondensator eingelassen ist. Die Lampe wird mit Gleichstrom betrieben (18 Amp., 70 Volt, 1250 Watt). Das von ihr erzeugte Licht verursacht, auf einem Zelluloidfilm beliebig lange konzentriert, weder Deformierung, noch Erwärmung der bestrahlten Stelle. Ein weiterer Vorzug der Lampe gegenüber der Kohlenbogenlampe besteht darin, daß der beleuchtete Fleck dauernd fest eingestellt ist und die leuchtende Lampe, einmal in Gang gesetzt, keine weitere Beaufsichtigung erfordert. Die Stromersparnis beträgt im Vergleich zu einer gewöhnlichen Kohlenbogenlampe bei gleicher Lichtintensität 50%. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 921—22. [17/11.* 1913.]

BUGGE.

L. Rosenthaler, *Zur Pyroanalyse der Drogen*. Bei der *Vakuumsublimation der Drogen* benutzt Vf. jetzt folgende *Anordnung*. Eine einfach gebogene Glasröhre, deren Durchmesser ein wenig kleiner als derjenige des Reagensrohres ist, u. die am oberen Ende des vertikalen Teiles mit einem Stückchen Gummischlauch umgeben ist, wird so tief in das Reagensrohr eingeführt, daß sich ihr unteres Ende unmittelbar über der die Droge bedeckenden Glaswolle befindet. Beim Evakuieren stellt der Gummischlauch eine absolut dicht schließende Verb. her. Das entstehende Sublimat wird bei dieser neuen Anordnung vollständig in die Glasröhre hineingesaugt und so der Unters. leichter zugänglich gemacht. (Fig. im Original.) (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 23. 577. Straßburg. Pharm. Inst. d. Univ.)

DÜSTERBEHN.

Allgemeine und physikalische Chemie.

F. W. Clarke, Wi. Ostwald, T. E. Thorpe u. G. Urbain, *Jahresbericht des internationalen Komitees der Atomgewichte 1914*. Stickstoff. SCHEUER hat aus Analysen von Stickstofftrioxyd und -tetroxyd u. aus Messungen des Verhältnisses zwischen den Stickstoffoxyden und aus Messungen der Dichte von Ammoniak Werte erhalten, welche nur um $\frac{1}{7000}$ verschieden sind von dem in der letzten Tabelle angegebenen. — Chlor. Mittels der Synthese von NOCl findet WOURTZEL $\text{Cl} = 35,4596$; aus der Best. der Dichte von NOCl ergab sich das niedrige Mol.-Gew. 65,456. BAUME und PERROT fanden aus dem Verhältnis von Ammoniak u.

Chlorwasserstoff Cl = 35,463. — Brom. Die direkte Synthese von HBr lieferte WEBER Br = 79,924 (für O = 16). — Phosphor. BAXTER und MOORE finden P = 31,018 aus Analysen von PCl_3 . — Eisen. Durch Reduktion von Ferrioxyd in H erhielten BAXTER und HOOVER Fe = 55,847. — Cadmium. Aus der Best. des elektrochemischen Äquivalents folgt nach LAIRD und HULETT für Cd der niedrige Wert 112,31. — Tellur. Bei Synthesen des Tetrabromids fanden DUDLEY und BOWERS Te = 127,479. — Uran. Durch Calcination von Uranyl nitrat, wobei es in Urandioxyd übergeht, fand LEBEAU U = 238,54. OECHSNER DE CONINCK erhielt durch Erhitzen von Uranoxalat U = 238,44. — Scandium. MEYER und GOLDENBERG fanden bei Anwendung des Sulfatverf. Sc = 44,14. — Yttrium. MEYER und WUORINEN erhielten mittels des Sulfatverf. Y = 88,6, EGAN und BALKE aus dem Verhältnis Yttriumchlorid zu Yttererde Y = 90,12. — Ruthenium. VOGT fand durch Reduktion von Ruthendioxyd Ru = 101,63. — Palladium. Die Analyse des Palladiumammoniumchlorids ergab SHINN für Pd = 106,709. — Radium. Aus Analysen von Radiumbromid fand HÖNIGSCHMID Ra = 225,97. — Die Atomgewichtstabelle für 1914 enthält keine Änderungen gegenüber der von 1913. (Chem.-Ztg. 37. 1453—54. 27/11. 1913; Ztschr. f. angew. Ch. 26. 785—86. 19/12. 1913; Journ. Chem Soc. London 103. 1742—45. Sept. 1913; Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. I—V; Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 1807—10. Dez. 1913.)

BLOCH.

E. Ariès, *Über die Verschiebung des chemischen Gleichgewichtes bei konstanter Temperatur oder bei konstantem Druck*. Aus der bekannten Ungleichung $d p \cdot d V - d T \cdot d S < 0$ wird auf einem sehr einfachen Wege, der im Original nachzusehen ist, das Gesetz der Gleichgewichtsverschiebung in folgender Form abgeleitet. Wird eine Elementartransformation bei konstanter Temp. ausgeführt, so verlaufen alle chemischen Rkk. bei einer Druckerhöhung so, daß die größtmögliche Volumverminderung, d. h. die größte Kondensation des Stoffes, eintritt. Wird eine Elementartransformation bei konstantem Drucke ausgeführt, so verlaufen alle chemischen Rkk. bei einer Temperaturerhöhung in dem Sinne, daß die größtmögliche Wärmemenge verbraucht wird; sie sind alle endotherm. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 1074—77. [1/12.* 1913].)

MEYER.

Masamichi Kimura, *Eine ultramikroskopische Untersuchung der Kataphorese kolloidaler Lösungen und eine Theorie der Koagulation*. Im Anschluß an Unterss. von SCHMAUSS (Ann. der Physik [4] 18. 628; C. 1906. I. 115) und von KOSSONOGOW (Physikal. Ztschr. 10. 976; C. 1910. II. 1353) wurde die Kataphorese kolloidaler Lsgg. im Ultramikroskop untersucht. Zwei Platindrähte von 20 μ Durchmesser wurden auf einer Glas- oder Quarzglasplatte im Abstände von 1 mm parallel zueinander angebracht, worauf ein Tropfen der zu untersuchenden kolloidalen Lsg. dazwischen gebracht und mit einem anderen Glas- oder Quarzplättchen bedeckt wurde. Bei der Betrachtung im Cardioidultramikroskop sind die kolloiden Teilchen in lebhafter BROWNScher Bewegung. Wird durch die Elektroden ein elektrischer Strom hindurchgeschickt, so bemerkt man bei einer kolloidalen Silberlsg. eine lebhaftere Wanderung; in den unteren und oberen, dicht an den Glaswandungen liegenden Schichten bewegt sich alles nach der Kathode, wohl infolge der Elektrosmose zwischen Fl. und Glaswandung, während sich in der mittleren Flüssigkeitsschicht gewisse Schichten parallel zu den Elektroden herausbilden. Geht man von der Kathode aus, so passiert man zuerst eine von kolloidalen Teilchen leere Zone, dann eine zweite, in der sich kolloidale Teilchen in lebhafter Bewegung befinden. Es folgt dann eine zweite leere Zone, eine zweite Schicht mit Teilchen in lebhafter Bewegung, eine Schicht mit nur einigen Partikeln in BROWNScher Bewegung und schließlich die Anode. Die beiden Schichten mit vielen Teilchen

werden als „coagulating“ und „expanding“ Schicht voneinander unterschieden. In der Koagulierschicht oszillieren die Partikelchen zwischen den Grenzen der Schicht hin und her. Die Größe der Bewegung vermindert sich mit der Annäherung an die Kathode. Schließlich vereinigen sich mehrere Teilchen und schlagen sich an den Glaswandungen nieder. In der „expanding region“ findet ebenfalls eine oszillatorische Bewegung der kleinsten Teilchen, aber keine Koagulation statt.

Aus diesen und aus Vers., bei denen die eine Elektrode senkrecht zu der anderen angeordnet war, geht hervor, daß die Bewegung der einzelnen Teilchen in der Richtung der Stromlinien erfolgt, während sich die koagulierten Teilchen in den Äquipotentiallinien anordnen.

Die Wanderungsgeschwindigkeit selbst von Teilchen gleicher Größe ist verschieden. Man muß daher annehmen, daß diese Teilchen ihre Ladung infolge von Zusammenstoßen mit Ionen ändern. In einem starken elektrischen Felde wird die Geschwindigkeit der BROWNSchen Bewegung nicht geändert.

Man muß daher annehmen, daß die elektrische Doppelschicht der kolloidalen Teilchen unverändert bleibt, daß ihre elektrische Ladung nicht von einer Dissoziation dieser Doppelschicht herrührt. Da die Bewegung der kolloidalen Teilchen beim Durchgang des elektrischen Stromes nicht plötzlich, sondern allmählich einsetzt, so ergibt sich, daß sie auf die Bewegung der elektrolytischen Ionen zurückzuführen ist, die eine Dissoziation der Doppelschicht bewirken. Wenn dann diese geladenen kolloidalen Partikelchen mit Ionen kollidieren, so erleiden sie eine Änderung ihrer Ladung und damit ihrer Geschwindigkeit in dem einen oder anderen Sinne. Bei Stromschluß stellt sich die Doppelschicht rasch wieder her. Der elektrische Strom wird zum Teil durch kolloidale Teilchen transportiert. Die Koagulation einer kolloidalen Lsg. durch einen Elektrolyten ist also darauf zurückzuführen, daß ein Teil der kolloidalen Partikelchen auf das entgegengesetzte Vorzeichen umgeladen wird. Die entgegengesetzt geladenen Teilchen lagern sich dann zusammen und koagulieren dann. Platinhydrosol koaguliert beim Hindurchperlen von Sauerstoff, nicht aber von Wasserstoff. (Mem. Coll. Science Engin. Kyoto Imp. Univ. 5. 175—99. Mai 1913.)

MEYER.

Masamichi Kimura, Über die Natur der Doppelschicht auf kolloidalen Teilchen. (Siehe vorst. Ref.) Nach einer Erörterung der verschiedenen Theorien zur Erklärung der B. einer Doppelschicht und ihrer Unzulänglichkeit wird folgende Annahme gemacht. Bei der kolloidalen Lsg. eines Metallhydroxyds, das bekanntlich ein positives Kolloid ist, findet eine geringe Dissoziation dieses Hydroxyds in Metall- u. Hydroxylionen statt. Diese Dissoziation ist auf die hohe Dielektrizitätskonstante des Mediums, des Wassers, zurückzuführen. Infolge des osmotischen Druckes der Ionen beginnen diese zu diffundieren, und zwar gelangen die Hydroxylionen infolge ihrer größeren Beweglichkeit schneller ins W. als die Metallionen, so daß eine teilweise Trennung der Ionen stattfindet, die aber infolge der Attraktion der positiven Ionen bald ein Ende erreicht. Die zurückbleibenden positiven Ionen bilden dann die innere Schicht der Doppelschicht u. ziehen eine äußere Schicht von negativen Ionen an sich heran, welche die Wasserschicht der Doppelschicht bilden. Zwischen den negativen Ionen und dem W. scheint noch eine spezifische Anziehung zu bestehen. Daher werden bei kolloidalen Metallen die negativen Ladungen vom Metall an das W. abgegeben, so daß das Metall positiv zurückbleibt. (Mem. Coll. Science Engin. Kyoto Imp. Univ. 5. 201—9. Mai 1913.)

MEYER.

Masamichi Kimura, Über eine Methode, um Metalle und ihre Oxyde in den kolloidalen Zustand überzuführen. Außer auf chemischem und auf elektrischem

Wege lassen sich kolloidale Metallsgg. auch dadurch herstellen, daß man die Metalle auf Rotglut oder höher erhitzt und dann plötzlich in k. W. taucht. Die Erhitzung kann in einem Bunsenbrenner oder auf elektrischem Wege erfolgen. Eine Unters. der Kataphorese dieser Lsgg., welche unter dem Ultramikroskop die BROWNSche Bewegung aufweisen, zeigt, daß ein Teil der kolloidalen Partikelchen nach der Anode, ein anderer nach der Kathode wandert. War das *Platin* auf Rotglut erhitzt gewesen, so wandern die meisten Teilchen in der Richtung der negativen Ionen. Ebenso verhalten sich *Zink* und *Zinn*, während sich *Aluminium*, *Wismut* u. *Blei* gerade umgekehrt verhalten. *Silber* liefert nur negativ wandernde, *Kupfer* nur positiv wandernde Teilchen. In der Weißglut liefert *Platin* gleiche Mengen positiv u. negativ wandernder Partikelchen, während *Silber* mehr positive Teilchen produziert. Die nach der Kathode wandernden Teilchen sind kolloidale Metallhydroxyde, die anderen kolloidale Metallteilchen. (Mem. Coll. Science Engin. Kyoto Imp. Univ. 5. 211—13. Mai 1913.) MEYER.

A. Mazzucchelli, *Über den Begriff des osmotischen Druckes und seine Anwendung auf kolloidale Lösungen*. Vf. diskutiert zunächst im allgemeinen die Vorteile und Nachteile der thermodynamischen, PLANCKschen Auffassung des osmotischen Druckes und der kinetischen von VAN'T HOFF. Bezüglich der kolloidalen Lsgg. stellt er sich auf den Standpunkt, daß diesen ebenfalls ein wahrer osmotischer Druck zukommt. Man hat bisher überwiegend die Kolloide von seiten ihrer physikalischen Oberflächeneigenschaften behandelt; es empfiehlt sich daher, jetzt auch mehr ihre chemische Wechselwrkg. in Betracht zu ziehen. Vf. glaubt, daß man hieraus Aufschlüsse über die Eigenschaften der kristalloiden Ionen erhalten wird, gerade wie FERRINs Verss. über Suspensionen die Frage nach den absol. At.-Geww. geklärt haben. (Gazz. chim. ital. 43. II. 404—22. 30/10. 1913. Rom. Chem. Inst. d. Univ.) BYK.

R. Seeliger, *Über elektrische Doppelschichten auf Metalloberflächen im Vakuum*. (Nach Verss. gemeinsam mit E. Gehroko.) Zur Vermeidung störender Doppelschichten an Apparateilen empfiehlt Vf. Benutzung von Pt als Material für dieselben, gründliche Reinigung der Oberflächen durch kathodische Zerstäubung unmittelbar vor jeder Messung, ferner tunlichste Verkürzung der Dauer einer Messung, bezw. Unterbrechung derselben durch Kathodenzerstäubungen. (Physikal. Ztschr. 14. 1237—38. 15/12. [9/10.] 1913. Berlin-Charlottenburg. Physikal.-Techn. Reichsanstalt. Wien. Naturforscherversammlung.) BYK.

W. Plotnikow, *Elektrochemische Resonanz*. Wie der Vf. bereits früher ausgesprochen hat (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 193; C. 1913. I. 1809 u. früher) ist der Zusammenhang zwischen der dissoziierenden Kraft eines Lösungsmittels und der DE. derselben nur ein annähernder. In seinen früheren Arbeiten kommt Vf. zu der Schlußfolgerung, daß die *elektrische Leitfähigkeit der Lsgg.* nicht durch eine besondere Eigenschaft allein des Lösungsmittels bedingt wird, sondern durch ein *elektrochemisches Zusammenwirken des Lösungsmittels und des gelösten Stoffes*. Auf Grund der Arbeiten über das spektrale Verhalten der Lsgg. kann man schließen, daß auch in der Lsg. die Molekeln und Atomgruppen bei gegebener Temp. Eigenschwingungen von bestimmter Periode besitzen; durch große Energie sind nur gewisse Schwingungen ausgezeichnet. Die Mehrzahl der Forscher neigt zu der Ansicht, daß diejenigen Atome einer Molekel, welche bei der elektrolytischen Dissoziation als selbständige Ionen auftreten, bereits vor der Dissoziation selbständige Schwingungen besitzen. Nach DRUDE (Ann. der Physik [4] 14. 677) werden durch diese Ionenschwingungen die Absorptionsbanden im langwelligen

Teil des Spektrums bewirkt. Wenn die Periode einer der Schwingungen des Lösungsmittels mit der Periode der Schwingung eines Atoms des sich lösenden Stoffes identisch ist, tritt eine Resonanzerscheinung ein, und infolge der nunmehr größeren kinetischen Energie erlangt das Atom genügende Kraft, um als Ion von der Molekel getrennt zu werden. Dieser Zusammenhang zwischen den Schwingungen der Molekeln des Lösungsmittels und des gelösten Stoffes bildet die Bedingung für das Zustandekommen der elektrolytischen Dissoziation. In denjenigen Fällen, wo die Schwingungen des Lösungsmittels mit den Schwingungen der Ionen sich nicht in Resonanz befinden, können nur Komplexe (Solvate) dissoziieren. Der Unterschied zwischen der Dissoziation, welche durch Resonanz der einfachen u. komplexen Ionen zustande kommt, offenbart sich in dem verschiedenen Verhalten der molekularen Leitfähigkeit gegenüber der Verdünnung. Bei der Resonanz der einfachen Ionen steigt die molekulare Leitfähigkeit stetig mit der Verdünnung und ergibt eine „normale“ Kurve. Wird die Resonanz jedoch durch komplexe Ionen bedingt, so wird beim Verdünnen der Komplex zerfallen, u. die Leitfähigkeit wird kleiner werden. In diesem Falle wird eine „anormale“ Kurve der Leitfähigkeit resultieren. Durch solch einen anormalen Charakter zeichnet sich z. B. die vom Vf. unters. Leitfähigkeit von $AlBr_3$ in Bromäthyl aus. Obige Hypothese stößt auf Schwierigkeiten bei der Erklärung der bedeutenden elektrolytischen Dissoziation geschmolzener Salze, da z. B. in geschmolzenem KCl, als Lösungsmittel für die Ionen, die neutralen Molekel von KCl dienen. In diesem Falle muß man annehmen, daß hier die Schwingungszahl der Molekeln des undissoziierten KCl, wenn nicht ganz gleich, so doch sehr nahe den Schwingungszahlen der als Ionen abtrennbaren Atome ist. Obige Annahme wird gestützt durch die Unterss. von NERNST über die spezifischen Wärmen von festem NaCl u. KCl, sowie die optischen von RUBENS u. HOLLNAGEL. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 1529—34. 16/10. [Juni] 1913. Kiew. Polytechn. Inst.)

FISCHER.

B. Dongier und C. E. Brazier, *Klangwirkung, die beim Durchgang eines Wechselstromes durch die Berührungsstelle zwischen einer Metallspitze und einer Krystall- oder Metallfläche hervorgerufen wird.* Schickt man durch eine Nadel aus Stahl, Ferronickel, Neusilber, Manganin, Nickel oder Messing einen Wechselstrom von 110 Volt u. 42 Amp. hindurch, während die Nadel auf einem Bleiglanzkrystall, auf Zinkit, Chalkosit, Philipsit, Chalkopyrit, Magnetit, Markasit oder auf einem Granatkrystall ruht, so hört man einen deutlichen Ton, während die Nadel häufig rotglühend wird. Indessen wird die Tonhöhe durch die Erwärmung der Nadel nicht beeinflusst. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 587—89. [13/10.* 1913.]

MEYER.

Arrigo Mazzucchelli, *Die beiden Wurzeln der Ostwaldschen Gleichung.* Vf. glaubt, auch der zweiten, negativen Wurzel der Gleichung, die den Dissoziationsgrad eines Elektrolyten bestimmt, eine reelle Bedeutung beilegen zu können; indem er negative Ionenkonzentrationen als Entziehung von Ionen aus der Lsg. auffaßt. (Gazz. chim. ital. 43. II. 423—28. 30/10. [29/9.] 1913. Rom. Chem. Inst. d. Univ.)

BYK.

L. Besson, *Beitrag zum Studium der Wasserdampfkondensation durch Entspannung in Luft und verschiedenen anderen Gasen.* Die von WILSON erhaltenen Resultate (Proc. Royal Soc. London, Serie A. 68. 151; C. 1901. I. 1349) konnten bestätigt werden. Vf. betont, daß er als erster mittels einer photographischen Methode die Kondensationserscheinungen, insbesondere die Dissymmetrie positiver u. negativer Ionen, untersucht hat. Verss. mit Methan ergaben, daß die Kondensationsphänomene nur vom Grad der Übersättigung und nicht von der Natur des Gases abhängen. Der untere Grenzwert des Grades der Entspannung sinkt, wenn das Gas

vorher einer Ionisierung unterworfen war. Ob die Ionisation durch X- oder Radiumstrahlen bewirkt wird, ist hinsichtlich der Wrkg. auf den unteren Grenzwert der Entspannung gleichgültig; in bezug auf andere Erscheinungen (z. B. die Dissymmetrie) üben Ra- und X-Strahlen verschiedene Wrkgg. aus. (Le Radium 10. 318—23. Okt. [2/10.] 1913. Coll. de Saint-Dié. Lab. de Phys.) BUGGE.

Léon Kordysch, *Über die Theorie der photoelektrischen Wirkungen.* Die von DEBYE und SOMMERFELD entwickelte Theorie des *photoelektrischen Effekts* (vgl. Ann. der Physik [4] 41. 873; C. 1913. II. 1109) behandelt nur den selektiven Effekt, während die normalen photoelektrischen Erscheinungen nicht berücksichtigt werden. Nimmt man an, daß man es beim Photoeffekt mit einer Art Ionisation der Moleküle durch den Stoß der freien Elektronen im Innern des Mol. zu tun hat, so ist die kinetische Energie der Elektronen, die aus den durch diesen Stoß ionisierten Molekülen in Freiheit gesetzt werden, gleich $T = \frac{m v^2}{2} = h \nu$ ($h =$ Proportionalitätsfaktor). Diese Gleichung kann experimentell bestätigt werden. Im einzelnen wird gezeigt, daß die Bedingungen, unter denen freie Elektronen austreten, dem normalen Effekt entsprechen, während die Bedingungen, unter denen gebundene Elektronen frei werden, die charakteristischen Eigenschaften des selektiven Effekts wiedergeben. Zur experimentellen Bestätigung der vom Vf. abgeleiteten Beziehungen zwischen Einfallswinkel u. Selektiveffekt wurde der Photoeffekt an Anilinfarben (*Malachitgrün*, Eosin, Fuchsin, Cyanin etc.) untersucht. (Le Radium 10. 313—16. Okt. [1/10.] 1913. Kiew. Univ. Phys. Lab.) BUGGE.

P. J. Nicholson, *Experimentaluntersuchungen an Selenzellen.* Von dem Standpunkt aus, der die Widerstandsänderung des Se im Lichte durch Elektronenresonanz erklären will, hat Vf. verschiedene Verss. mit Se angestellt, und zwar über die Ultraviolett empfindlichkeit, die Ultraviolettabsorption, die Empfindlichkeitskurven bei andauernder und bei begrenzter Exposition, die Änderung der Trägheit des Effektes mit der Wellenlänge, die Wrkgg., die durch solche Strahlen hervorgerufen werden, für die der Absorptionskoeffizient nahezu konstant ist, und über die Wrkg. von Röntgenstrahlen als erregende Strahlungsquelle. (Physikal. Ztschr. 14. 1210 bis 1213. 15/12. [21/9.] 1913. JOHNS HOPKINS Univ.) BYK.

P. J. Nicholson, *Elektronentheorie der Lichtempfindlichkeit des Selens.* (Vgl. vorsteh. Ref. und A. H. PFUND, Physikal. Ztschr. 10. 340; C. 1909. II. 102.) Vf. führt die Auffassung von PFUND, nach welcher die Lichtempfindlichkeit des Se ein innerer, lichtelektrischer Effekt ist, mathematisch durch, wobei er zur Vereinfachung eine Reihe von Nebenumständen, wie die Diffusion der Elektronen, vernachlässigt. Die erhaltenen Gleichungen werden angewandt auf: die Abhängigkeit der Empfindlichkeit vom Dunkelleitvermögen, die negative Lichtempfindlichkeit des Se, die Trägheit desselben, die Wrkg. dauernder Belichtung durch ein annähernd monochromatisches Strahlenbündel auf die Empfindlichkeit, die Anfangsgeschwindigkeit der Leitfähigkeitsänderung durch Belichtung, die Erholung, die zur Erreichung eines stationären Zustandes erforderliche Zeit. (Physikal. Ztschr. 14. 1213—17. 15/12. [21/9.] 1913. JOHNS HOPKINS Univ.) BYK.

S. W. Young und L. W. Pingree, *Die Wirkung des Lichtes auf die elektrische Ladung suspendierter Teilchen.* Bei einem Vers., die Wanderungsgeschwindigkeit der Teilchen einer *kolloidalen Arsensulfid*slg. im elektrischen Felde zu bestimmen, zeigte sich, daß diese Geschwindigkeit unter sonst gleichen Umständen vom Lichte beeinflusst wird. Beim As_2S_3 wird die Wanderungsgeschwindigkeit durch starke

Beleuchtung bis um 100%, verzögert. Ebenso wie das negativ aufgeladene As_2S_3 wird auch die Wanderungsgeschwindigkeit des positiv geladenen kolloidalen *Ferrihydroxyds* durch den Einfluß des Lichtes verlangsamt. Kolloidaler, negativ geladener *Mastixgummi* und gewöhnliches *Harz* wandern wiederum schneller. Beim *Chlorophyll* konnte die Art der Beeinflussung nicht genau festgestellt werden. Verschiedene untersuchte *Bakterien*, *Sarcina flava* u. *rosea*, sowie *Bacillus prodigiösus* wandern in der Dunkelheit schneller. Sie sind meistens negativ aufgeladen.

Die Annahme, daß das Licht die kolloidalen Teilchen noch weiter zerteilt oder sie zusammenlagert und so ihre elektrische Ladung verringert oder vermehrt, so daß sie im elektrischen Felde langsamer oder schneller wandern, dürfte unzutreffend sein, da die Bakterien sich nicht weiter zerteilen lassen. Es dürfte also der Einfluß des Lichtes auf eine Beeinflussung der statischen Ladung der suspendierten Teilchen zurückzuführen sein, indem diese Ladung im Falle der Beschleunigung vermehrt, im anderen Falle verringert wird. (Journ. of Physical Chem. 17. 657 bis 674. Nov. [29/5.] 1913. STANFORD Univ. Californien.) MEYER.

Alan Leighton, *Einfluß des Lichtes auf die Zersetzungsspannung*. (Vgl. Journ. of Physical Chem. 17. 205; C. 1913. I. 1868.) In eine Kupfersulfatlösung wurde zwischen die Platinelektroden eine Quecksilberlampe gebracht, die nach Bedarf die eine oder die andere Elektrode bestrahlen konnte. Die Zersetzungsspannung des Kupfersulfats wird nicht beeinflusst, wenn die Anode bestrahlt wird, sie wächst aber bei Bestrahlung der Kathode. Zur Kupferabscheidung ist demnach eine höhere Spannung nötig, wenn beide Elektroden belichtet werden, als wenn nur die Anode bestrahlt wird. Durch das absorbierte Licht wird das bestrahlte System instabiler, und zwar wird das abgeschiedene Kupfer stärker beeinflusst als die Kupfersulfatlg., so daß die Zersetzungsspannung steigen muß. Belichtet man eine Platinkathode nur teilweise, so kann die Zersetzungsspannung so reguliert werden, daß sich das Kupfer nur an der nichtbelichteten Stelle ausscheidet. Verwendet man Graphitelektroden, so wird von ihnen etwas Kupfersulfatlg. absorbiert, und zwar in Form eines Cuprosalzes, das dann anodisch zu polarisieren vermag. Durch elektrolytische Oxydation kann dieser polarisierende Stoff beseitigt werden. Infolge dieser Absorption kann die Zersetzungsspannung des Kupfersulfats zwischen einer Graphitanode und einer Platinkathode zeitweilig bis auf 0,4 Vol. herabgedrückt werden. (Journ. of Physical Chem. 17. 695—702. November 1913. CORNELL Univ.)

MEYER.

J. Howard Mathews und **Lloyd E. Barmeier**, *Eine Bemerkung über die Rolle, die das Carbonat bei der photographischen Entwicklung spielt*. Die Wirkung des Carbonats in den photographischen Entwicklern wird durch die Annahme zu erklären gesucht, daß das Carbonat die Poren der Gelatine öffnet und so dem Entwickler den Zutritt zu den belichteten Halogensilberkörnern erleichtert. Eine Bestätigung dieser Ansicht würde sich aus Diffusionsgeschwindigkeitsmessungen von Carbonat in Gelatine erbringen lassen. Es werden daher Glasröhrchen gleichen Durchmessers mit Gelatine gefüllt, die mit etwas Phenolphthalein versetzt war, und dann in Lsgg. von Natrium- oder Kaliumcarbonat gestellt, so daß nur der untere Teil eintauchte. An der Verfärbung der Gelatine konnte dann der Fortschritt der Diffusion nach bestimmten Zeiten gemessen werden. Die Geschwindigkeit der Diffusion wächst mit der Konzentration der Carbonatlgg. bis zu einer bestimmten Grenze, um dann wieder abzunehmen. Dieser Abfall ist wohl auf die härtende Wrkg. der Carbonatlgg. zurückzuführen. Bemerkenswert ist, daß das Maximum der Diffusionsgeschwindigkeit einer solchen Carbonatlg. entspricht, wie sie in den normalen photographischen Entwicklern gewöhnlich angewendet werden. Die Carbonatkonzentration, welche dem Maximum der Diffusionsgeschwindigkeit ent-

spricht und daher in den Entwicklern anzustreben ist, ändert sich mit der Beschaffenheit der Gelatine und mit ihrem Wassergehalte. (Journ. of Physical Chem. 17. 682—84. November 1913. Univ. Wisconsin.) MEYER.

Joh. Pinnow, *Über Oxydation und Schutz der Sulfit-Hydrochinonlösungen.* (Vgl. Ztschr. f. Elektrochem. 19. 262; C. 1913. I. 1567.) Das *hydrochinonmonosulfosaure Natrium* wird als ein Hauptprod. der ersten Oxydationsstufe von Sulfit-Hydrochinonlsgg. nachgewiesen und charakterisiert. Es wird gezeigt, daß durch geringen Essigsäurezusatz (0,05 Grammole auf 1 l) sich die Haltbarkeit der für gewöhnlich als *Entwickler dienenden Sulfit-Hydrochinonlsg.* auf ungefähr das Vierfache erhöhen läßt und die Säuerung durch das Doppelte der zur Neutralisation nötigen Sodamenge wieder ausgeglichen wird. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photoophysik u. Photochemie 13. 41—45. Nov. [29/8.] 1913.) BYK.

H. L. P. Jolly, *Die Verteilung der Energie in den Spektren der Gase.* Vf. untersuchte quantitativ die Strahlung aus der nicht-disruptiven Entladung in *Wasserstoff.* Wenn der Strom in der Entladungsröhre klein ist, herrscht Proportionalität zwischen Strahlung u. Stromdichte, sowohl für das Gesamtspektrum als auch für jeden Teil des Spektrums. Bei starken Entladungen (großer Kondensator parallel zur Entladungsröhre) beobachtet man eine Verschiebung der Energie nach der Seite der größeren Wellenlängen, wenn die Stromdichte wächst. Wird der Druck, unter dem eine kondensierte Entladung durch die Röhre geht, größer, so verschiebt sich die Energie ebenfalls nach den größeren Wellenlängen hin. Bei diesen Entladungen tritt ein kontinuierliches Spektrum auf, das um so deutlicher wird, je mehr der Druck zunimmt. (Philos. Magazine [6] 26. 801—27. Nov. 1913. Cambridge. Trinity Coll.) BUGGE.

H. Deslandres und L. d'Azambuja, *Einwirkung des Magnetfeldes auf das ultraviolette Bandenspektrum des Wasserdampfes. Neue Eigenschaft der regelmäßigen Linienserien, welche die Bande bilden.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 671; C. 1913. II. 2083.) Die Bandenspektren lassen sich nach ihrem Verhalten im magnetischen Feld einteilen in solche, die den Zeemaneffekt geben, und solche, die es nicht tun. Von den Bandenspektren der atmosphärischen Luft zeigt die von DESLANDRES als „erste Gruppe des Stickstoffs“ bezeichnete Gruppe einen deutlichen Zeemaneffekt, während die „zweite Gruppe des Stickstoffs“ u. die „Gruppe des negativen Pols“ der ersterwähnten Klasse von Bandenspektren angehören. Vff. untersuchten das Verhalten der Banden der „dritten Gruppe des Stickstoffs“ und der ebenfalls im Spektrum der Atmosphäre zu beobachtenden Banden des *Wasserdampfes.* Die dritte N-Gruppe gibt im Magnetfeld (20000—30000 Gauß) die Verdopplungen des Zeemaneffekts, ähnlich wie sie DUFOUR beim Fluorcalcium beobachtet hat. Die für Wasserdampf charakteristische Bande verdoppelt sich hingegen nicht; ihre Linien werden aber alle teils nach Rot, teils nach Violett verschoben, in der Weise, daß die Verschiebung für die Einzellinien, welche eine natürliche arithmetische Reihe bilden, im gleichen Sinne erfolgt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 814—20. [10/11.* 1913.] BUGGE.

E. F. Farnau, *Luminescenz.* Unter dem Namen Luminescenz werden die Erscheinungen der *Fluorescenz, Phosphorescenz, Thermo-, Tribo-, Kathodo-, Krystallo- und Chemoluminescenz* zusammengefaßt. Es soll die Natur der bei den Luminescenzerscheinungen stattfindenden Rkk. bestimmt und die verschiedenen Arten der Luminescenz unter eine einzige Hypothese zusammengefaßt werden.

Im Anschluß an die Unterss. von WIEDEMANN, von GOLDSTEIN u. von WIL-

KINSON wird die *Lumineszenzfarbe* der *Chloride, Bromide und Jodide des Natriums, Kaliums und Cadmiums, des Mercuri- und Mercurchlorids und -bromids, sowie des Cadmiumsulfats* nach der Bestrahlung durch Kathodenstrahlen untersucht. Beim Cadmiumsulfat wurde auch der Einfluß geringer Mengen fremder Salze auf die Phosphoreszenzfarbe geprüft. Die Ergebnisse der Unterss. von ARNOLD und von SCHMIDT über die Lumineszenz nach der Einw. von Kanalstrahlen auf Glas und einige Salze werden zusammengestellt und durch Verss. mit ultraviolettem Licht erweitert. Wenn die so erregten Lumineszenzerscheinungen abgeklungen sind, können sie durch Erhitzen des Salzes als Thermolumineszenzerscheinungen wieder erregt werden. Die Farbe des Lichtes ist dann dieselbe wie vorher. Es wird dann die *Tribolumineszenzfarbe* des *Natrium- und Kaliumchlorids, -bromids und jodids* und des *Cadmiumsulfats* festgestellt. Die *Farbe der Chemilumineszenz* bei chemischen Verbh. in der Bunsenflamme, bei Fällungen und bei der Elektrolyse wird nach den vorhandenen Angaben in mehreren Tabellen angeführt. Bei sämtlichen Lumineszenzerscheinungen wird auch die Farbe berücksichtigt, welche die zurückbleibenden Salze nach der Erregung aufweisen. Die Anwendung der photographischen Aufnahme in natürlichen Farben war bei einigen stark lumineszierenden Mineralien, wie *Willemit* (gelbgrün), *Fluorit* (dunkelblau) und bei einem rotfluoreszierenden *Sulfide* erfolgreich.

Der Vf. schließt aus seinen Verss. und Zusammenstellungen, daß die Lumineszenz auf chemische Rkk. zurückzuführen ist. Wenn diese Rk. durch Temperaturerhöhung oder durch Katalysatoren beschleunigt wird, so wächst auch die Intensität der Lumineszenz. Während der Charakter nicht geändert wird. Die Art der Lumineszenz hängt in erster Linie vom Kation und nur in einigen wenigen Fällen vom Anion ab. Ebenso ist sie von der Art der Erregung unabhängig. (Journ. of Physical Chem. 17. 637—56. November 1913. [Juli 1912.] CORNELL Univ.) MEYER.

J. M. Lohr, *Farbenphotographie der Lumineszenz*. FARNAU und LOHR hatten früher (Achter internationaler Kongreß für angewandte Chemie 25. 137) gezeigt, daß man mit Hilfe der Farbenphotographie die Art des Lichtes bestimmen kann, welches bei der Kathodolumineszenz u. bei der Lumineszenz einiger stark lumineszierender Mineralien auftritt. So konnte die gelbgrüne Lumineszenzfarbe des *Willemits*, die tiefblaue des *Fluorits* u. die rote eines *Sulfids* festgehalten werden. In der vorliegenden Untersuchung werden die Ergebnisse der Aufnahme der viel schwächeren *Kathodolumineszenz der Alkalihalogenide* u. einiger anderer Salze, sowie der Flammen verschiedener Stoffe mitgeteilt.

Die Salze befanden sich in der unteren Hälfte einer evakuierten Kathodenröhre, die oben eine Ringanode und eine Scheibenkathode trug. Die Dufayplatte war vor der Einw. des Nebenlichtes u. der Röntgenstrahlen in geeigneter Weise geschützt u. nur der Einw. des Kathodenlichtes des erregten Salzes ausgesetzt. Es wurden *Natriumchlorid, -bromid und -jodid, Kaliumchlorid, -bromid und -jodid, wasserfreies Cadmiumsulfat, Cuprojodid und Mercurchlorid* angewendet. Die Belichtungszeit betrug 3—10 Min. u. wurde durch besondere Verss. vorher von Fall zu Fall festgestellt. Das blaue Licht des KBr, KCl und des NaBr konnte leicht aufgenommen werden, während das Grün des KJ und das schwächere Blau des NaCl und des NaJ schwieriger zu fassen war. Die Aufnahme des schönen Orange des Mercurchlorids bereitete experimentelle Schwierigkeiten, da das Salz unter dem Einflusse der Kathodenstrahlen nach einigen Sekunden verdarb u. dann immer durch ein neues Präparat ersetzt werden mußte.

Es wurden dann noch die *Flammenfärbungen* aufgenommen, welche der Bunsenflamme durch Natrium, Kalium, Lithium, Arsen, Kupfer u. Borsäure erteilt werden. (Journ. of Physical. Chem. 17. 675—81. Nov. [Sept.] 1912. CORNELL Univ.) MEYER.

J. Lanb, *Über die durch sehr harte Röntgenstrahlen erzeugten Sekundärstrahlen.* (Physikal. Ztschr. 14. 992; C. 1913. II. 1913.) Platin u. Zn geben eine noch härtere homogene Fluoreszenzstrahlung, als die in der früheren Mitteilung beschriebene. Auch S und C emittieren eine sehr homogene, harte Strahlung, und zwar die härteste homogene Strahlung, die bisher gefunden worden ist. Sie gehört einer besonderen Klasse von Strahlen an; die zu der gleichen Klasse gehörigen Strahlen von Elementen mit hohem At.-Gew. sind wahrscheinlich so durchdringend, daß sie sich vorläufig der Beobachtung entziehen. (Physikal. Ztschr. 14. 1209—10. 1/12. [20/9.] 1913. Buenos-Aires. Departamento de Fisica del Instituto Nacional del Profesorado Secundario.)
BYK.

E. Wagner, *Experimenteller Beitrag zur Interferenz der Röntgenstrahlen.* Nach Verss. gemeinsam mit **R. Glocker**. Nach LAUE kommt jedem vom Krystallgitter abgebeugten Röntgenstrahl eine bestimmte, für seine Richtung charakteristische Wellenlänge zu. Ist dies richtig, so muß ein von einem ersten Krystalle abgebeugter monochromatischer Röntgenstrahl, durch einen zweiten Krystall hindurchgeschickt, ein einfacheres Interferenzbild ergeben als auf den zweiten Krystall auffallende weiße Röntgenstrahlung. Diese Folgerung der Theorie wird mit Hilfe zweier Steinsalzkrystalle in der Tat bestätigt. (Physikal. Ztschr. 14. 1232—37. 1/12. [12/11.] 1913. München. Physikal. Inst. d. Univ. Wien. Naturforscherversammlung.)
BYK.

de Broglie, *Über ein neues Verfahren, um die Photographie der Linienspektren von Röntgenstrahlen zu erhalten.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1011; C. 1913. I. 2082.) Nach den von LAUE u. von BRAGG erhaltenen Resultaten müssen die an einer Krystallfläche reflektierten X-Strahlen eine Wellenlänge λ haben, für die $n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \theta$ ist, worin d der Abstand der der Reflexionsebene parallelen Gitterebenen, θ das Komplement des Einfallswinkels auf dieser Ebene, und n eine ganze Zahl ist. Vf. befestigte den Krystall auf dem Zylinder eines Registrierbarometers, der sich mit einer Winkelgeschwindigkeit von ca. 2° pro Stunde drehte. Zu Beginn ist das einfallende X-Strahlenbündel parallel zur betrachteten Krystallfläche; der Einfallswinkel ändert sich regelmäßig mit der Zeit, u. das reflektierte Bündel, das sich doppelt so schnell dreht, bestreicht kontinuierlich eine photographische Platte. Man erhält so ein richtiges Spektrum auf der Platte, mit feinen oder diffusen Linien, Banden etc. Da das so entstehende Diagramm nicht genau die wahre Verteilung der Energie im einfallenden Bündel wiedergibt, muß der App. mit einer zweiten Registrieranordnung verbunden werden, die in jedem Augenblick die Intensität des einfallenden Bündels aufzeichnet. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 924—26. [17/11.* 1913].)
BUGGE.

G. Moreau, *Über Flammenketten.* (Vgl. Ann. Chim. et Phys. [8] 27. 543; C. 1913. I. 497.) Bringt man in die Flamme eines Bunsenbrenners zwei Platinstreifen, von denen der eine mit einer dünnen Schicht eines Alkali- oder Erdalkalisalzes überzogen ist (das in der Hitze negative Korpuskeln emittiert), so erhält man, wenn man beide Elektroden verbindet, einen Strom von der Größenordnung $\frac{1}{10}$ Mikroamp., der von der Salzelektrode durch die Flamme zur reinen Pt-Elektrode geht. Dieser Strom ist bei genügender Dicke des Salzüberzuges bemerkenswert konstant; Polarisation findet nicht statt. Die EMK. dieser Ketten beträgt bei einer Elektrodtemp. von 1400° absol. 0,55 Volt (CaO), 0,70 Volt (BaO), 0,54 Volt (SrO), 0,68 Volt (K_2CO_3), 0,69 Volt (Na_2CO_3), 0,56 Volt (RbCl). Wird die reine Pt-Elektrode (—) kalt gehalten, während die z. B. mit CaO bedeckte andere Elektrode eine Temp. von 1400° absol. aufweist, so erhält man eine EMK. von 1,16 Volt. Die Kette $Pt_{\text{kalt}} - \text{Flamme} - Pt_{1400^\circ}$ (also ohne CaO) hat eine EMK. von

0,55 Volt. Aus den beiden letzten Werten lassen sich, wenn $e = 4,2 \times 10^{-10}$ E.S.E. gesetzt wird, die Emissionsgeschwindigkeiten der vom CaO und vom Pt bei 1400° ausgehenden Korpuskeln berechnen; sie ergeben sich zu $6,3 \times 10^7$ (CaO) und $4,4 \times 10^7$ (Pt) cm/Sek. Für die übrigen Oxyde u. Alkalisalze erhält man für die Geschwindigkeiten Werte zwischen 6 u. 7×10^7 cm/Sek. Ein anderer Typus von Flammenketten läßt sich in der Weise herstellen, daß man bei den Ketten *Pt-Flamme-Pt_{salz}* (1400°) in die Flamme den Dampf eines Alkalisalzes bringt. Derartige Ketten haben eine geringere EMK. als die mit reiner Flamme erhaltenen; die Differenz der EMKK. wächst hierbei mit zunehmender Salzkonzentration in der Flamme. Der so erhaltene Strom nimmt mit steigender Salzdampfkonzentration zu. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 922—24. [17/11.* 1913.]) BUGGE.

D. A. Goldhammer, *Zur Theorie der spezifischen Wärmen*. Die Anzahl der Eigenschwingungen eines Körpers in einem bestimmten Frequenzintervall läßt sich einfacher, als dies von seiten von DEBYE (Ann. der Physik [4] 39. 789; C. 1913. I. 212) und von BORN und KÁRMÁN (Physikal. Ztschr. 14. 15; C. 1913. I. 592) geschehen ist, ermitteln, wenn man das von RAYLEIGH und JEANS (Philos. Magazine 10. 91) in der Strahlungstheorie angewandte Verf. für elastische Körper passend abändert. Die erhaltene Formel verallgemeinert die Formel von DEBYE auf Kry-stalle. (Physikal. Ztschr. 14. 1185—88. 1/12. [Sept.] 1913. Kasan.) BYK.

J. C. Thompson, *Beziehung zwischen Siedepunkt und Molekulargewicht von Stoffen*. (Vgl. Chem. News 106. 187—88; C. 1912. II. 1766.) Die früher für anorganische Stoffe geprüfte Beziehung $T/\sqrt{\rho} = n \cdot \text{konstant}$ trifft für die komplizierter gebauten organischen Verbb. nicht mehr zu. T ist die absolute Temp., ρ die D. und n eine einfache ganze Zahl. Für die organischen Stoffe scheint vielmehr die allgemeinere Formel $T/\rho_L^{0,235} \cdot M^{0,5} = n \cdot \text{konstant}$ zu gelten, wo ρ_L wiederum die D. im fl. Zustande, M das Molekulargewicht ist und n -konstant in der Nähe von 40 liegt, wenn man die D. auf 0° bezieht. Diese Beziehung wird an einer größeren Anzahl organischer Verbb. mit Erfolg geprüft und dann theoretisch durch eine Betrachtung der Valenzkräfte zu begründen gesucht. (Chem. News 108. 189—91. 17/10. 1913.) MEYER.

Ernst Stern, *Katalyse*. Bericht über den Stand in den Jahren 1912 und 1913. (Fortschr. der Chemie, Physik u. physik. Chemie 8. 249—54. 1/12. 1913.) BLOCH.

A. D. Donk, *Über kristallisierte Schwefelsäure, H₂SO₄·H₂O*. Der Vorlesungsver., um feste Schwefelsäure, H₂SO₄·H₂O, darzustellen, kann wie folgt ausgeführt werden: 84—85%ig. H₂SO₄, gemengt mit viel BaSO₄ oder PbSO₄, wird gleichzeitig mit 84—85%ig. H₂SO₄ unter Eiskühlung in ein Becherglas gebracht. Nach mehreren Stunden erfolgt Krystallisation, wobei das System 40,0% BaSO₄, 52,0% H₂SO₄, 8% H₂O, bezw. 40,0% PbSO₄, 51,1% H₂SO₄, 8,8% H₂O sich bildet. Auf gleiche Weise erhält man feste H₂SO₄ bei 0° aus einem System, bestehend aus 60 g 99,9%ig. H₂SO₄ und 40 g H₂SO₄; prismatische Krystalle. Ist jedoch die Konzentration der H₂SO₄ unter 99,5%, so erfolgt keine Krystallisation. (Chemisch Weekblad 10. 956—57. 1/11. 1913. Utrecht.) SCHÖNFELD.

W. P. Jorissen, *Krystallisierte Schwefelsäure und Schwefelsäurehydrat*. Zu der Arbeit von DONK (s. vorstehendes Ref.) bemerkt Vf., daß in der Vorlesung über anorganische Chemie zu Leiden seit Jahren krystallisierte H₂SO₄·H₂O auf folgendem Wege dargestellt wird: 84%ig. H₂SO₄ wird in einer verschlossenen Flasche der Winterkälte ausgesetzt, bezw. mit schmelzendem Eis gekühlt. Krystallisierte H₂SO₄

wird dargestellt durch Mischen von 200 ccm rauchender H_2SO_4 (7,0% SO_3) mit 50 ccm 93%ig. H_2SO_4 ; die Mischung wird mit Eis gekühlt und geimpft mit der gleichen, in einer Mischung von Glaubersalz und HCl festgewordenen S. (Chemisch Weekblad 10. 962—63. 1/11. 1913.) SCHÖNFELD.

Anorganische Chemie.

Tad. Estreicher, *Über den Schmelzpunkt des Sauerstoffs. Bemerkung zu der Arbeit des Herrn W. Wahl: „Optische Untersuchung verfestigter Gase.“ II.* Die Annahme von WAHL (Proc. Royal Soc. London, Serie A, 88. 61—69; C. 1913. I. 1087), daß der von ESTREICHER beobachtete Schmelzpunkt des Sauerstoffs -227° einem *Umwandlungspunkte* entspricht, wird bestätigt.

Es wird dann die Schmelztemp. des festen Sauerstoffs nach der Methode von RAMSAY u. YOUNG unter Zuhilfenahme der extrapolierten Dampfdrucke des Eises zu $-219,1^\circ$ bei 1,12 mm Druck, bei $-219,9^\circ$ bei 0,87 mm und zu $-221,8^\circ$ bei 0,46 mm Druck berechnet. Der Tripelpunkt dürfte demnach bei 1,1 mm Druck u. -219° liegen. Entgegen der Meinung WAHLs dürfte die latente *Umwandlungswärme* der beiden Sauerstoffmodifikationen nur sehr gering sein, da sie kleiner als die der entsprechenden Schwefelmodifikationen sein muß. (Ztschr. f. physik. Ch. 85. 432 bis 434. 18/11. [2/8.] 1913. Freiburg i. Ü. II. Chem. Inst. d. Univ.) MEYER.

F. O. Germann, *Revision der Dichte des Sauerstoffs; Dichte der Genfer Luft.* Da die letzten D.-Bestimmungen des *Sauerstoffs* zu verschiedenen Werten geführt haben, die zwischen 1,428 76 (LEDUC) u. 1,4292 (JAQUEROD u. PINTZA) liegen, so wurden nach der Ballonmethode mit reinstem, durch Erhitzen von $KMnO_4$ dargestelltem Sauerstoff neue D.-Bestimmungen ausgeführt. Eine Reihe von 11 Verss. mit destilliertem Sauerstoff ergab im Mittel den Wert 1,429 04, eine zweite Reihe mit nicht destilliertem Sauerstoff den Wert 1,429 23; eine dritte Reihe mit destilliertem und über Platinasbest geleitetem Sauerstoff lieferte schließlich die Zahl 1,429 05. Das Mittel aus den zuverlässigen Verss. der ersten und der dritten Reihe ergibt den Wert 1,429 06, der im Verein mit den besten Werten von MORLEY und von Lord RAYLEIGH die Dichte $L = 1,429 05$ ergibt.

Zur Kontrolle wurde dann noch einmal die *D. der Luft* in Genf bestimmt, die sich nach der Ballonmethode in guter Übereinstimmung mit den früheren Werten zu 1,2930 ergab. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 926—29. [17/11. 1913.]) MEYER.

Tor Carlson, *Über die Löslichkeit des Luftsauerstoffes in Wasser.* Der Vf. bespricht eine Reihe von Arbeiten über den Sättigungsgrad für Luftsauerstoff in W. u. stellt die wahrscheinlichsten u. am nächsten miteinander übereinstimmenden Werte für die Löslichkeit des Luftsauerstoffs in W. bei 760 mm zusammen. Diese Werte sind mittels drei verschiedener Methoden von verschiedenen Experimentatoren gewonnen. Um aus diesen Ziffern die dazwischenliegenden Werte der Löslichkeit zu berechnen, ist eine aus den Prinzipien der Thermodynamik abgeleitete Formel für die Abhängigkeit der Löslichkeit von der Temp. angewendet worden. Eine andere Tabelle gibt die Löslichkeit des Luftsauerstoffs in W. für jeden Grad zwischen 0 und 25° an teils bei 760 mm, teils bei $(760 - f)$ mm, wobei f dem Druck des Wasserdampfes bei der betreffenden Temp. entspricht. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 713—14. 28/11. [21/10.] 1913.) JUNG.

J. A. Muller, *Über die Wärmetönungen, die bei unendlicher Verdünnung wässriger molekularer Lösungen von Chlorwasserstoff und von Schwefelsäure auf-*

treten. Es werden calorimetrisch die Wärmemengen bestimmt, welche auftreten, wenn man ein Liter einer 1-molekularen Chlorwasserstoff- oder Schwefelsäurelsg. bei verschiedenen Temp. mit bestimmten Mengen W. verdünnt. Beim Chlorwasserstoff wurden folgende Werte erhalten:

	28	55	108 Liter
15°	0,287 Cal.	0,254 Cal.	0,248 Cal.
26°	0,347 „	0,388 „	0,383 „
38°	0,309 „	0,243 „	0,244 „

Extrapoliert man mit Hilfe dieser Werte graphisch auf unendliche Verdünnung, so erhält man für 15° die Verdünnungswärme 0,244, für 26° 0,357 und für 38° den Wert 0,240 Cal.

Für Schwefelsäure wurden folgende Zahlen gefunden:

	27	28	55	106	108	109 Liter
14°	—	1,569	2,213	—	2,616	— Cal.
26°	1,571	—	2,284	2,960	—	— „
38°	—	1,597	2,282	—	—	3,042 „

Die Abhängigkeit der Verdünnungswärme von der Konzentration ist hier also viel stärker, als bei der Chlorwasserstoffsäure. Durch graphische Extrapolation erhält man folgende Wärmetönungen für unendliche Verdünnungen: 3,10 Cal. bei 14°, 4,24 Cal. bei 26° und 4,80 Cal. bei 38°.

Zu ähnlichen Werten gelangt man auch, wenn man die Abhängigkeit der Verdünnungswärme von der Konzentration durch eine hyperbolische Formel:

$$(\omega + \sigma)(v + \alpha) = \beta$$

darstellt, wo ω die Verdünnungswärme σ bei unendlicher Verdünnung $v = \infty$ ist. Aus den drei experimentellen Daten berechnet sich dann ω für die drei Temp. zu 3,106, 4,468 und 4,842 Cal. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 1053—56. 5/12. [5/11.] 1913.)

MAYER,

J. A. Muller, *Über die Ionisationswärmen der Chlorwasserstoff- und der Schwefelsäure* (s. vorstehendes Ref.). Löst man ein Molekulargewicht Chlorwasserstoffgas oder reine Schwefelsäure in Wasser zu einer 1-molekularen Lsg. auf, so werden bei 15° 17,26, bzw. 16,49 Cal. entwickelt. Demnach werden bei der Auflösung dieser Säuren bis zur unendlichen Verdünnung 17,50, bzw. 19,60 Cal. entwickelt. Diese Wärmetönungen sind die Ionisationswärmen dieser Säuren unter diesen Bedingungen, die sich also aus der Auflösungs- u. der Verdünnungswärme zusammensetzen. Handelt es sich nicht um unendlich verdünnte Lsgg., so setzt sich die Wärmemenge, die beim Zusatz von etwas Lösungsmittel zu der Lsg. entwickelt wird, aus drei Teilen zusammen: 1. Verdünnungswärme der schon vorhandenen Ionen, 2. Verdünnungswärme des auch nach der Verdünnung undissoziiert bleibenden Anteils, 3. Ionisationswärme des bei der Verdünnung dissoziierenden Anteils. Bei wachsender Verdünnung treten die beiden ersten Wärmemengen gegen die letzte zurück, so daß die Verdünnungswärme bei unendlicher Verdünnung der Ionisationswärme entspricht. Da sich die Verdünnungswärme bei der Chlorwasserstoffsäure in größeren Verdünnungen nur wenig mit der Verdünnung ändert, und andererseits der Ionisationsgrad sich noch erheblich ändert, so ist hier die Ionisationswärme außerordentlich klein. Bei der Schwefelsäure hingegen nimmt die Verdünnungswärme auch in sehr verdünnten Lsgg. mit dem Molekularvolumen noch stark zu. Der Ionisationsgrad der Schwefelsäure wurde durch Leitfähigkeitsbest. in der schon früher (Bull. Soc. Chim. de France [4] 11. 1001; C. 1913. I. 377) be-

schriebenen Weise bestimmt. Es bedeutet v das Molekularvolumen, μ die molekulare Leitfähigkeit und γ den Ionisationsgrad.

14°:					
v	1,000	25,09	100,11	200,30	401,01
μ	1147,3	1519,1	1798,7	1936,5	2049,6
γ	0,5160	0,6832	0,8089	0,8709	0,9217
26°					
v	1,0049	25,20	100,40	200,82	401,99
μ	1337,9	1731,7	2074,1	2255,4	2120,6
γ	0,4966	0,6413	0,7654	0,8323	0,8933
38°					
v	1,0101	25,30	100,77	201,77	403,69
μ	1510,3	1912,3	2288,2	2511,5	2732,1
γ	0,4771	0,6041	0,7228	0,7948	0,8630

Der Ionisationsgrad hängt vom Volumen nach der Gleichung $(1-\gamma)(v+a) = b$ ab, wo a u. b Konstanten sind. In Verbindung mit der Gleichung $(\omega-\sigma)(v+a) = \beta$ ergibt sich durch Differentiation die Beziehung $\frac{d\sigma}{d\gamma} = \frac{\beta}{b} \left(\frac{v+a}{v+a} \right)^2$, durch den die Ionisationswärme ausgedrückt wird. Bei unendlicher Verdünnung wird $\frac{d\sigma}{d\gamma} = \frac{\beta}{b}$. Die hiernach berechneten Ionisationswärmen stimmen mit den bei unendlicher Verdünnung gefundenen aber nur sehr mäßig überein, was auf die noch nicht genügende Verdünnung zurückgeführt wird. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 1057—60. 5/12. [5/11.] 1913.) MEYER.

M. Amadori, *Über die Verbindungstendenz zwischen Halogeniden und anderen Salzen des gleichen Metalles. Fluoride, Chloride und Carbonate.* (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22. I. 609; C. 1913. II. 609.) Von den untersuchten Salzpaaren $\text{NaF-Na}_2\text{CO}_3$, $\text{KF-K}_2\text{CO}_3$, $\text{NaCl-Na}_2\text{CO}_3$, $\text{KCl-K}_2\text{CO}_3$ bildet nur das zweite beim Erstarren des geschmolzenen Gemisches eine Verb. nach dem obigen äquimolekularen Verhältnis. Bei dem entsprechenden Gemisch der Na-Salze tritt nur ein eutektisches Gemisch auf, ebenso wie bei den übrigen beiden Salzpaaren. Von anderen Doppelsalzen des obigen Typus existiert zwar $\text{PbCl}_2\text{-PbCO}_3$ als Phosgenit in der Natur; aber seine Stabilitätsbedingungen konnten bisher nicht fixiert werden. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22. II. 366—72. 26/10. [23/9.] 1913. Padua. Univ.-Inst. f. allgemeine Chemie.) BYK.

Camille Matignon, *Das Jod.* Festrede zur Hundertjahrfeier der Entdeckung des Jods durch B. COURTOIS in Dijon. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 20. 667—79. Nov. 1913; Revue générale de Chimie pure et appl. 16. 391—99. 14/12. 1913.) DÜSTERBEHN.

Ottokar Serpek, *Die anorganischen Synthesen des Ammoniaks.* Darlegung der synthetischen Darstellung des Ammoniaks und ihrer Verwertung im Großbetrieb. (Vortrag, gehalten auf der 85. Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte.) (Österr. Chem.-Ztg. [2] 16. 290—91. 1/11. 1913. Paris.) FÖRSTER.

Pierre Weiss und Auguste Piccard, *Über die Magnetisierung des Stickoxyds und das Magnetron.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 1234; C. 1913. I. 501.)

Für den molekularen *Magnetisierungskoeffizienten* des *Stickoxyds* wurde der Wert $\chi_m = 1400,3 \times 10^{-6}$ gefunden. Die molekulare Sättigung σ_m ergab sich zu 9,039. Dividiert man diese Zahl durch 1123,5 (den Wert des Magnetons), so erhält man für die Anzahl der Magnetonen im Atom den Wert 9,039, also innerhalb der Versuchsfehlergrenzen eine ganze Zahl. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 916—18. [17/11.* 1913.] BUGGE.

N. D. Costeau, *Über die Wirkung von Kohensäuregas auf Borsulfid*. Zur Darst. des Borsulfids, B_2S_3 , ließ der Vf. ein Gemisch von 25 cem Wasserstoff pro Minute und 25 cem Schwefelwasserstoff pro 4 Minuten über auf 1500° erhitztes Bor streichen. Die Verstopfung des Rohres wird durch zeitweises Beschleunigen des Gasstromes hintangehalten. — CO_2 wirkt auf die Nadeln des Borsulfids ähnlich wie auf Siliciumsulfid (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1985; C. 1913. II. 658); es bilden sich Borsäureanhydrid, Schwefel und Kohlenoxyd. Die Rk. beginnt bei 300° , verläuft aber langsam, da sich das Sulfid mit einer schützenden Schicht von Borsäureanhydrid umgibt. Eine Verflüchtigung von Borsulfid findet nicht statt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 934—35. [17/11.* 1913.] BLOCH.

Masamichi Kimura, *Über die Korrosion von Metallen, die mit einer dünnen Schicht von Wasser oder Alkoholen bedeckt sind und der Wirkung ultravioletter Strahlen unterworfen werden*. Wenn Metalle unter Wasser oder Alkohol mit ultraviolettem Lichte bestrahlt werden, so erleiden sie an der Oberfläche eine Korrosion u. gehen kolloidal in Lsg. Dieser Angriff kann auf eine direkte Wrkg. des ultravioletten Lichtes zurückgeführt werden oder aber auch darauf, daß das Metall zuerst in Form einer chemischen Verb. in Lsg. geht, die dann weiter zers. wird. Zwischen diesen beiden Annahmen soll nun entschieden werden. Eine ultramikroskopische Unters. der kolloiden Lsgg. ergab, daß die kolloiden Teilchen unter der Einw. des elektrischen Stromes zum Teil zur Anode, zum Teil zur Kathode wandern, daß die kolloiden Teilchen also sowohl aus Metall-, als auch aus Metallhydroxydpartikelchen bestehen. Demnach ist die Annahme einer direkten zerstäubenden Wrkg. des ultravioletten Lichtes unwahrscheinlich. Für die andere Annahme spricht auch das Auftreten eines grauen Beschlages auf einem Silberstückchen, das unter Wasser belichtet und dann metallographisch unter dem Mikroskop untersucht worden war. Unter Wasser hatten die ultravioletten Strahlen eine stärker korrodierende Wrkg. als in Luft.

Es wurde dann eine *Legierung von 90% Cadmium und 10% Antimon* der Einw. der *ultravioletten Strahlen im Vakuum, in Luft, Sauerstoff und in Wasser* ausgesetzt. Im Vakuum findet selbst nach mehrstündiger Belichtung keine Korrosion statt, wohl aber in Luft von gewöhnlichem Druck. Die Annahme, daß diese Anätzungen auf Ozon, das durch die ultravioletten Strahlen aus dem Sauerstoff der Luft gebildet wird, zurückzuführen sind, konnte dadurch bestätigt werden, daß diese Korrosion in reinem Sauerstoff viel energischer ist. Was die ätzende Wrkg. des mit ultraviolettem Lichte bestrahlten Wassers anbetrifft, so ist dieselbe auf die B. von Wasserstoffsperoxyd zurückzuführen, u. zwar ist die Korrosion unter Wasser viel stärker, als in Luft oder in Sauerstoff. Es ergibt sich also daraus, daß die ultravioletten Strahlen selbst die Metalle nicht direkt anzugreifen vermögen, sondern das die Metalle umgebende Medium erst dazu befähigen.

Eine Unters. der Einw. von H_2O_2 auf Ag ergab aber, daß die Wrkg. des Peroxyds allein nicht ausreicht, um die bei der Bestrahlung entstehende Menge der kolloidalen Teilchen zu erklären. Es wird eine Deutung auf photoelektrischem Wege versucht. (Mem. Coll. Science Engin. Kyoto Imp. Univ. 5. 253—60. Mai 1913.)

MEYER.

A. Gerasimow, *Der Dampfdruck einiger monovarianter Systeme. I. System Na_2CO_3 und H_2O* . Der Zweck der Arbeit des Vf. ist die Best. des Dampfdruckes bei verschiedenen Temp. einiger monovarianter Systeme bei umkehrbaren chemischen Vorgängen. Besondere Aufmerksamkeit soll dem Gleichgewicht zwischen As_2O_3 und CO_2 bei Ggw. von NaOH und H_2O geschenkt werden. Bei der Auflösung von As_2O_3 in einer Na_2CO_3 -Lsg. kann es vorkommen: 1. daß bei niedrigen Temp. As_2O_3 mit Na_2CO_3 nicht reagiert und sich nur auflöst, wobei der Dampfdruck solch eines Systems kleiner als derjenige reiner Na_2CO_3 -Lsgg. sein wird; 2. von einer gewissen Temp. an beginnt die Ausscheidung von CO_2 , u. der Dampfdruck wird größer. Aus diesem Grunde wurde der *Dampfdruck gesättigter Na_2CO_3 -Lsg.* bei verschiedenen Temp. bestimmt, da die in der Literatur vorhandenen Messungen nur bis 50° ausgeführt worden sind. Der vom Vf. für die *Messungen des Dampfdruckes konstruierte App.* (Abbildung im Original) gestattet: 1. das Volumen der Gasphase nach Wunsch zu variieren; 2. die Messungen mit einer Genauigkeit der Temperaturmessungen auszuführen; 3. im beliebigen Moment die Vollständigkeit des Vakuums zu prüfen. Die zu untersuchende Na_2CO_3 -Lsg. wurde hergestellt durch Lösen von 1 Mol. Na_2CO_3 in 9 Mol. H_2O . Folgende Werte für die Dampfdrucke wurden erhalten:

Temp. . .	33,9	34,5	37,8	56,2	61,0	75,5	76,0	79,7	100,8	101,8°
Dampfdruck	29,9	30,9	37,9	99,7	125,2	241,0	246,0	288,0	657,3	661,6 mm.

Mit Ausnahme der ersten beiden Werte gehören dieselben Na_2CO_3 -Lsgg. an, welche bezüglich des Monohydrats gesättigt waren. Die Messungen des Vf. stimmen sehr gut überein mit den nach der Formel von BERTRAND $P = G \left(\frac{T - \lambda}{T} \right)^{50}$ berechneten ($\lambda = 80,293$; $\lg G = 8,0684842$), dagegen weichen sie etwas ab von den Messungen von SPERANSKI. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 1655—68. 16/10. [7/2.] 1913. Kasan. Lab. von Prof. FLAVITZKI.) FISCHER.

P. Melikow, *Berichtigung zu der Mitteilung: Ammoniumperoxyde von D'Ans und O. Wedig.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3075; C. 1913. II. 1916.) Die Verb. $\text{NH}_4\text{O}_2\text{H}$ von D'ANS und WEDIG ist identisch mit dem *Ammoniumhydroxyd* von MELIKOW und PISSARSHEWSKI (Ztschr. f. anorg. Ch. 18. 89; C. 98. II. 1197); sie kann auch durch die früher angegebene Formel $(\text{NH}_4)_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ausgedrückt werden. Die Schmelztemp. desselben ist entgegen einer Angabe von D'ANS und WEDIG von MELIKOW und PISSARSHEWSKI gar nicht angegeben worden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3899. 6/12. [12/11.] 1913.) BLOCH.

F. Sseliwanow, *Zur Frage der Hydrate des Calciumoxyds, sowie dessen Molekularverbindungen. IV.* (Vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 257; C. 1913. I. 1910.) In der vorliegenden Abhandlung beschreibt Vf. eine Anzahl *Verbb. von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ mit Phenol*. Am leichtesten darstellbar ist diejenige Verb., welche auf 1 Mol. $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 2 Mol. Phenol enthält, u. welche Vf. als *Calciumhydroxyddiphenolat*, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2 \cdot \text{Ca} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, bezeichnet. Dieselbe wird dargestellt entweder aus Phenol und Kalkmilch u. Eindampfen über Schwefelsäure, oder aus metallischem Calcium und wss. Phenollsg., wobei die Rk. unter Wärmeentw. verläuft, sowie aus Calciumcarbid und einer wss. Phenollsg. Flache Nadeln oder vierseitige Prismen, doppelbrechend; an der Luft wird die Verb. zers. und gebräunt. Im evakuierten Glasrohr läßt sich die Verb. aufbewahren. Im Exsiccator über H_2SO_4 wird W. nicht abgegeben, an feuchter Luft zerfließlich unter B. von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und Phenol. Ä., A. u. Bzl. zers. die Verb. gleichfalls unter B. von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und Phenol. Letzteres Verhalten spricht für die Konstitution $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$. Wird die Verb. in einem

evakuierten U-Rohr eingeschmolzen und der eine Schenkel des Rohres abgekühlt, so bilden sich in demselben Krystalle von Phenol, welche verschwinden, wenn das Rohr erwärmt wird. Beim Erhitzen der Verb. in einem indifferenten Gasstrom (Leuchtgas) auf 105—110° verliert die Verb. einen Teil des Phenols und W. unter B. von *Calciumoxydmonophenolat*, $\text{CaO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}$, welchem die Konstitution $\text{HO} \cdot \text{Ca} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ zukommt, und welches sehr beständig ist. *Hydrate des Calciumhydroxyddiphenolats*. Wird eine Mischung von Phenol und Kalkmilch bei der Temp. eines Eiskellers belassen, so scheidet sich ein Nd. aus, und die Fl. über demselben ist ganz klar. Innerhalb von 24 Stdn. bildet sich eine Masse nadelförmiger Krystalle der Zus. $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Bzl. u. Ä. extrahieren aus demselben Phenol. Aus einer gesättigten Lsg. des *Calciumhydroxyddiphenolats* scheiden sich bei 0° Krystalle der Zus. $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, als farblose, seidenglänzende, flache Nadeln ab. Beim Abkühlen der eben genannten Lsg. auf -10° gelingt es, Hydrate mit noch größerem Wassergehalt darzustellen, die jedoch labil sind, und deren Analysen nur annähernd ausgeführt werden konnten. Aus siedend heißen Lsgg. des Diphenolats werden seidenglänzende, nadelförmige Krystalle des *Halbhydrats* $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ erhalten. Werden 4 g des Diphenolats mit 5 g Phenol und 3 g W. verrieben, so geht nur ein Teil des Diphenolats in Lsg. Aus der über dem Nd. befindlichen Lsg. scheiden sich bei Zimmertemp. nadelförmige Krystalle der Zus. $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ aus. Allgemein läßt sich sagen, daß Calciumhydroxyddiphenolat eine Reihe von Hydraten bildet, deren Zus. durch die allgemeine Formel $2\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot (2n + 1)\text{H}_2\text{O}$ ($n = 0-4$) ausgedrückt werden kann. *Bildung von Polyphenolverb. und einer festen Lsg. von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in Phenol*. Aus einer Lsg., welche in 100 ccm 6,6 g CaO und 59,9 g Phenol enthält, scheiden sich beim Eindampfen über CaCl_2 bei 5—8° nadelförmige Krystalle der Zus. $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$ aus. Durch Ä. wird diese Verb. langsamer zers. als das Diphenolat. Aus einer Lsg., welche noch mehr Phenol enthält, gelingt es, ein Phenolat mit 6 Mol. Phenol zu isolieren [$\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 6\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$]. Nach der Ausscheidung aus der Lsg. der Polyphenolverb. sinkt der Ca-Gehalt derselben auf ca. 2,1 g CaO in 100 ccm. Diese Lsgg. sind als „feste Lsgg.“ zu betrachten; es gelingt, dieselben krystallinisch zu erhalten; die Krystalle sind sehr hygroskopisch. Mit W. bilden dieselben zwei Schichten und besitzen alkalische Rk. *Thymol* gibt gleichfalls feste Lsgg. mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$, ebenso $\text{Mg}(\text{OH})_2$ in Phenol. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 1535—56. 16/10. 1913.)

FISCHER.

Rainer Grüner, *Das Bogen- und Funkenspektrum von Aluminium in I. A.* Beschreibung der Versuchsbedingungen. Vf. hat einige Linien als Umkehrungslinien erhalten, die von anderer Seite als nach Rot hin abgeschattiert erhalten worden sind. Die Schwingungsdifferenz in den beiden Nebenserien des Al erweist sich auch bei den genauen Messungen des Vfs. als konstant gleich 112 in der Skala der Schwingungszahlen. Die Kanten der Banden sind tabellarisch zusammengestellt. An Verunreinigungen wurden gefunden Ca, Cu, Fe, Mg, Si, Sn, Ti. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 13. 1—19. November 1913. Bonn. Physikal. Inst. d. Univ.)

BYK.

Wilhelm Hoppers, *Neue Messungen der Bogenspektren einiger Metalle unterhalb $\lambda = 3200$* . Die Bogenspektren einer Reihe von Metallen (Zink, Blei, Calcium, Thallium, Cadmium, Magnesium, Aluminium, Kupfer, Silber, Lithium) hat Vf. mit Hilfe eines Quarzspektrographen unterhalb $\lambda = 3200$ neu ausgemessen. Die erzielte Genauigkeit betrug $\pm 0,01$ Angströmeinheiten. Im Bogen treten auch die stärkeren Funkenlinien auf, z. B. bei Ag und Cu. Eine große Anzahl bisher unbekannter Linien wurde besonders bei Cd gemessen. Einige hiervon ließen sich als Serien-

und Kombinationslinien deuten. Das TI-Spektrum läßt auf der Photographie deutlich die große Unschärfe der Linien und ihre Intensitätsverteilung erkennen. Für das Cd-Spektrum ist die Linie 2288 charakteristisch. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 13. 46—88. November 1913. Münster. Physikal. Inst. d. Univ.) BYK.

L. Margailan, *Über die Neutralisation der Chromsäure*. Die wirkliche Acidität einer Lsg. läßt sich bekanntlich dadurch bestimmen, daß man die EMK. eines Elementes mißt, in welchem eine mit H gesättigte Platinelektrode, die teilweise in der fraglichen Lösung hängt, mitwirkt. Nach dieser Methode untersucht, liefert die Chromsäure ein Diagramm, welches 2 deutliche, den beiden Säuregruppen entsprechende Abstufungen der Kurve erkennen läßt. Während diese Kurve der EMKK. im mathematischen Sinne des Wortes keine Unterbrechung zeigt, weist die Kurve der elektrischen Leitfähigkeit 2 Knicke auf. Die beiden eben erwähnten Abstufungen entsprechen den beiden Farbumschlägen mit Helianthin und Phenolphthalein. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 994—95. [24/11.* 1913.]) DÜSTERBEHN.

Georges Charpy und André Cornu, *Über den Einfluß des Siliciums auf die Löslichkeit des Kohlenstoffs im Eisen*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 319 bis 322; C. 1913. II. 1027.) Es wurden verschiedene Ferrosiliciumproben, deren Si-Gehalte zwischen 2,23 und 6,77% lagen, und deren C-Gehalt ungefähr 2% betrug, 3 Stdn. auf 1000° erhitzt und dann sehr langsam abgekühlt, so daß der vorhandene Kohlenstoff sich in Graphit umwandeln konnte. Dieselben Proben wurden dann nochmals auf bestimmte, höhere Temp. erhitzt und nun plötzlich abgeschreckt, so daß der gesamte Kohlenstoff als solcher erhalten blieb. Die Differenz zwischen dem Gesamtkohlenstoff und der Graphitmenge entspricht dann dem gelösten Kohlenstoff. In folgender Tabelle sind die gelösten C-Mengen in ihrer Abhängigkeit vom Si-Gehalt und von der Temp. angegeben:

Temp.	600°	700°	800°	900°	1000°
2,23% Si	0	0	0,6	0,8	1,1
3,16 „ „	0	0	0	0,7	0,9
4,22 „ „	0	0	0	0,2	0,7
5,84 „ „	0	0	0	0	0,3
6,77 „ „	0	0	0	0	0,2.

Demnach vermindert das Silicium die Löslichkeit des Kohlenstoffs im Eisen. Bei 4% Si wird die Löslichkeit bei 900° praktisch gleich 0, bei 7% Si gegen 1000°. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 901—3. [17/11.* 1913.]) MEYFR.

G. Calcagni und D. Marotta, *Anhydrische Sulfate. VI. CoSO₄ mit Li₂SO₄, Na₂SO₄, K₂SO₄*. (Vgl. Gazz. chim. ital. 42. II. 674; C. 1913. I. 1087.) Wegen der niedrigen Zersetzungstemp. von CoSO₄ kann man keine Gemische untersuchen, die weniger als 25 Mol.-% Alkalisulfat enthalten. CoSO₄ bildet mit Li₂SO₄ keine Verb., sondern ein beschränktes Gebiet von Mischkrystallen; mit Na₂SO₄ eine einzige Verb. CoSO₄·3Na₂SO₄, die bisher unbekannt war; mit K₂SO₄ die beiden bereits bekannten Verbb. CoSO₄·K₂SO₄ und 2CoSO₄·K₂SO₄, die den Typen anhydrischer Astrakanit und Langbeinit entsprechen. (Gazz. chim. ital. 43. II. 380—90. 30/10. 1913. Rom. Laboratorio Chimico della Sanità.) BYK.

G. Calcagni und D. Marotta, *Anhydrische Sulfate. VII. (CdSO₄ mit Li₂SO₄, Na₂SO₄, K₂SO₄)*. Unterhalb des F. erleidet CdSO₄ bei 820° eine Umwandlung mit beträchtlicher Wärmeentw. Die Schmelzkurve des Systems CdSO₄-Li₂SO₄ hat ein

Minimum bei 551°, das einem Eutekticum von 55 Mol.-% Li_2SO_4 entspricht. Die Schmelzkurve von $\text{CdSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ ist sehr viel komplizierter; sie besitzt ein Maximum, ein Minimum und einen Knick. Es bildet sich ein Eutekticum aus Na_2SO_4 und $3\text{CdSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$, das insgesamt 41% Na_2SO_4 enthält; außerdem existiert die Verb. $\text{CdSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ vom Typus des Glauberits, und zwar in zwei Modifikationen. Auch $\text{CdSO}_4 \cdot 3\text{Na}_2\text{SO}_4$ vom Typus des Vanthoffits wurde nachgewiesen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22. II. 373—79. 26/10. [23/9.] 1913.) BYK.

Paul Pascal, Komplexe Uransalze. 1. Uranylpyrophosphate. Löst man Uranylphosphat in einer Lsg. des Na-Salzes, so steigt der Gefrierpunkt u. erreicht sein Maximum, wenn die beiden Salze in einem Verhältnis von $3\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 : (\text{UO}_2)_2\text{P}_2\text{O}_7$ zugegen sind, um dann wieder zu fallen, u. bei einem Verhältnis von $2\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 : (\text{UO}_2)_2\text{P}_2\text{O}_7$ sein Minimum zu erreichen. Bis zu diesem Augenblick zeigt die Lsg. keine Rk. der Uranylsalze, während bei einem Verhältnis von $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 : (\text{UO}_2)_2\text{P}_2\text{O}_7$ die Lsg. die Rkk. eines Uranylsalzes in stark verd. Zustande gibt. Der intermediäre Komplex muß also als ein normales Uranylpyrophosphat von der WERNERschen Formel: $[(\text{UO}_2)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_4]\text{Na}_8$ aufgefaßt werden. Beim Eindampfen hinterläßt die Lsg. eine gelbe, gummiartige M., welche bei der Behandlung mit Methylalkohol in ein hygroskopisches, in W. sl. Pulver von der Zus. $[(\text{UO}_2)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_3]\text{Na}_8 + 6\text{H}_2\text{O}$ übergeht. Die gesättigte Lösung des Uranylpyrophosphats enthält das Uranylnatriumsalz der vorhergehenden S., $[(\text{UO}_2)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_3](\text{UO}_2)(\text{Na}_6) + n\text{H}_2\text{O}$, welches durch A. oder NaCl als gelbes, in W. zl., wenig beständiges Pulver gefällt wird, und rasch, vor allem in der Hitze, in das isomere, in W. unlösliche Doppelsalz, $\text{P}_2\text{O}_7(\text{UO}_2)\text{Na}_2 + \text{H}_2\text{O}$, übergeht. In Lsg. dissoziieren diese Komplexe beim Erhitzen sämtlich, dagegen können bei 0° andere komplexe, alkalifreie Salze durch Umsetzung erhalten werden.

2. Uranylcyanate. Beim Mischen der alkoholhaltigen Lsgg. von Kaliumcyanat und Uranyl nitrat scheidet sich ein mikrokristallinischer, gelber, grünlich fluoreszierender Nd. eines komplexen Salzes von der Zus. $[\text{UO}_2(\text{CNO})_6]\text{K}_2$ ab, welches in W. mit orangegelber Farbe ll. ist und sich in der Lösung langsam unter Abscheidung des wasserfreien, orangegelben Doppelsalzes, $2\text{UO}_2(\text{CNO})_2 + \text{KCNO}$, zers. Auf Zusatz eines Überschusses an Alkalicyanat zu der vorhergehenden Lsg. scheidet sich das goldgelbe Doppelsalz, $\text{UO}_2(\text{CNO})_2 + \text{KCNO}$, ab, während ein beträchtlicher Überschuß an Uranylsalz in der alkoholhaltigen Lsg. einen goldgelben Nd. von wasserfreiem *Uranylcyanat*, $\text{UO}_2(\text{CNO})_2$, erzeugt. Ein sehr großer Überschuß an Alkalicyanat stabilisiert indessen den Komplex einige Augenblicke und kann selbst das Uranyl seinen gewöhnlichen Reagenzien gegenüber maskieren; die Lsg. besitzt alsdann dieselben physikalischen Eigenschaften, als ob sie ein Gemisch von Cyanat und nichtdissoziiertem Uranylcyanat enthielte, doch kann die Existenz eines Komplexes, $[\text{UO}_2(\text{CNO})_6]\text{K}_4$, hier nicht angenommen werden.

Diese beiden Beispiele sind nicht die einzigen. Je nach dem Säureradikal, welches man einführt, nehmen die anorganischen Komplexe des Uranyls eine der beiden Konstitutionen: $(\text{UO}_2\text{X}_n)\text{M}_4$ oder $(\text{UO}_2\text{X}_n)\text{M}_2$ an. Der erstere Typ ist sehr beständig, widersteht der Hydrolyse, u. das Uran ist in ihm völlig maskiert, während der zweite Typ sich in verd. Lsg. wie ein Doppelsalz verhält und zur Aufhebung der Dissoziation häufig eine außerordentlich große Menge des korrespondierenden Alkalisalzes bedarf. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 932—34. [17/11.* 1913.])

DÜSTERBEHN.

Arrigo Mazzucchelli und Ugo Perret, Absorptionsspektren einiger Uransalze. (Vorläufige Mitteilung; Fortsetzung von Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22. I. 41; C. 1913. I. 1092.) Wie in den früheren Arbeiten, wurde nur der sicht-

bare Teil des Spektrums berücksichtigt. In verd. Lsgg. findet B. einer Additionsverb. nicht statt, fügt man dagegen zu einer 40%ig. Uranyl-nitratlsg. 30% Harnstoff zu, so wird die vorher grüngelbe Lsg. goldgelb. Eine ähnliche Farbänderung ruft auch das Zugeben von etwa 1% NH_3 (bei mehr NH_3 tritt ein Nd. auf) hervor. Die spektroskopische Unters. ergibt für die reine Nitratlsg. 2 Banden im Blau, die durch die Anwesenheit der Basen nach Rot verschoben werden, und zwar wirkt hierbei Harnstoff stärker als das stärker basische NH_3 . Diese Verschiebung dürfte demnach nicht in der basischen Natur der beiden Verb. zu suchen sein, sondern vielmehr in der B. einer Additionsverbindung mit Harnstoff, ein Schluß, der durch Verteilungsverss. zwischen Amylalkohol und W. bestätigt wurde (Näheres soll später mitgeteilt werden). Die Frage, ob die Uranylsalze Additionsverb. mit Aminen liefern können, wurde am *Malat* studiert, welches ein ziemlich charakteristisches Spektrum liefert. Der Lsg. des Uranylsalzes (Konzentration $\frac{1}{10}$ Mol.) wurde Kali (bis zur beginnenden Trübung) oder NH_3 , Pyridin, Anilin (im Überschuß) zugefügt, und die so erhaltenen Lsgg., die nur einige Stdn. haltbar sind u. sich dann unter Abscheidung von Ndd. zers., untersucht. Die Spektren sind alle praktisch identisch, unterscheiden sich aber von der ursprünglichen Uranylmalatlsg. dadurch, daß an die Stelle der 3 Banden eine einzige getreten ist. In den alkal. Lsgg. ist offenbar das schon von ITZIG studierte komplexe *Uranylmalat*anion vorhanden, während das Amin lediglich als Base fungiert hat. Im allgemeinen ergab sich, daß diejenigen Lsgg., welche das Uranyl als Kation enthalten, ein an Banden reiches Absorptionsspektrum liefern, während es als komplexes Anion gerade umgekehrt wirkt. Die BOLTON-MARTONSche Regel, daß nämlich Zufügen der entsprechenden freien S. zum Salz die Banden schärfer werden läßt, wurde beim Uranylmalat nicht bestätigt gefunden; die Banden waren im Gegenteil noch verwischener.

Untersucht wurde ferner die Veränderung des Spektrums durch die Anwesenheit von Alkali in den Lsgg. Der durch doppelte Umsetzung erhaltenen Uranylsalzlsg. wurde das Alkali bis zur beginnenden Trübung zugesetzt, wobei ca. 1 Äquivalent Base auf 1 Atom Uran nötig war. *Uranyltartrat* lieferte ein praktisch identisches Spektrum mit dem des Malats. Zufügen von Alkali rief eine Schwächung hauptsächlich der beiden äußeren Banden hervor, während die mittlere in ihrer Stellung etwa der beim Malat beobachteten einzigen entsprach. Das Spektrum des *Uranylcitrats* weist 2 Banden auf. Zufügen von Alkali läßt diese fast vollständig verschwinden, dagegen scheint im mittleren Teile des Spektrums eine neue Bande aufzutreten. *Uranyllactat*: 2 Banden, Lactat + Alkali: die beiden Banden verschwinden, doch nimmt die Absorption an den beiden Enden des Spektrums zu. *Uranylchinat*: eine einzige Bande, Chinat + Anilin: die Bande verschwindet, das Spektrum wird kontinuierlich. Der Charakter der *Uranylsalze* der 3 Oxybenzoesäuren als innere Komplexsalze ergibt sich auch aus ihrem optischen Verhalten. Die Lsg. des *Salicylats* ist lebhaft rot, rötlich ist auch die des *p-Oxybenzoats*, nur die des *m-Oxybenzoats* hat die gewöhnliche Farbe der Uranylsalze. Im Spektroskop sind die charakteristischen Banden so schwach, daß sie kaum erkannt werden können. Verss., spektroskopisch die doppelte Umsetzung zwischen Uranylsalzen und Alkalisalzen zu verfolgen, ergaben keine brauchbaren Resultate. Zum Schluß wird eine Beschreibung der *Absorptionsspektren* folgender Uranosalze gegeben: *Uranomalat*, *Uranomalat + Apfelsäure*, *Uranotartrat*, *Uranochinat*, *Uranochinat + chinasaures K*, *Uranocitrat*, *Uranolactat* (Zufügen von freier Milchsäure verändert das Spektrum nicht wesentlich), *Uranoglykolat*, *Uranooxalat*, *Kaliumurano-tetroxalat* von KOHLSCHÜTTER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 3630) u. *Kaliumuranomalonat*. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22. II. 445–51. 9/11. 1913.)

G. v. Hevesy, *Diffusion und Valenz der Radioelemente*. (Vgl. Physikal. Ztschr. 14. 49; C. 1913. I. 781.) Die Valenz von 15 Radioelementen wurde durch Ermittlung ihrer Diffusionskonstanten in saurer Lsg. bestimmt; die so direkt ermittelte Valenz stimmt ausnahmslos mit der überein, welche sich nach dem chemischen Charakter des betreffenden Radioelements — bestimmt aus seiner Untrennbarkeit von einem Element bekannter Eigenschaften — erwarten läßt. Aktinium sendet dreiwertige Ionen in Lsg., was eine Stütze der Ansicht bildet, daß Aktinium das fehlende Homologe des Lanthans ist. In alkal. Lsg. sind die kurz- und langlebigen Zerfallsprodd. der Emanationen in kolloidalem Zustande vorhanden. Das Polonium ist auch in neutraler und sehr schwach saurer Lsg. größtenteils kolloidal. Teilchen solcher Radiokolloide enthalten unter Umständen nur zwei bis drei Atome. Die Möglichkeit der Trennung chemisch identischer Elemente durch Diffusion wird besprochen. (Physikal. Ztschr. 14. 1202—9. 1/12. [August] 1913. Manchester.) BYK.

A. Guntz und A. A. Guntz jr., *Über die Hydrate des Silberfluorids*. Durch eine Mitteilung von VANINO und SACHS veranlaßt, präzisieren Vff. die Bildungsbedingungen der Hydrate des Silberfluorids. — Als Ausgangsmaterial diente eine neutrale Lsg. von Silberfluorid, welche in der Weise gewonnen wurde, daß man konz. HF mit überschüssigem, gefülltem AgOH sättigte, die Fl. auf dem Wasserbade konzentrierte, h. filtrierte, die sich beim Erkalten abscheidenden Krystalle durch Dekantieren von der sauren Mutterlauge befreite und in W. löste. — Wird diese neutrale Lsg., welche pro 100 g W. 120 g AgF enthält, im Vakuum bei 10° eingengt, so scheidet sich, vorausgesetzt, daß die Lsg. mit einem solchen Krystall geimpft wird, das Hydrat $\text{AgF} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in farblosen, durchscheinenden, voluminösen Krystallen, F. 18,5°, ab. Lösungswärme in W. von 13° — 4,93 Cal. — Dieselbe neutrale Lsg. scheidet, wenn sie übersättigt ist, z. B. pro 100 g W. 170 g AgF enthält, zwischen 18 und 38° beim Impfen sehr zerfließliche Prismen des Hydrats $\text{AgF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, F. 42° unter Übergang in wasserfreies AgF, ab. Lösungswärme bei 10° — 1,5 Cal. In Ggw. von freier HF kristallisiert bei gewöhnlicher Temp. stets nur das Hydrat mit 2 Mol. Krystallwasser aus. — Wird eine gesättigte, neutrale Lsg. von Silberfluorid bei 26—36° eingengt und mit einem Krystall des Hydrats $\text{AgF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ geimpft, so erhält man harte, stark lichtbrechende, schwach gelbliche, zerfließliche Oktaeder dieses Hydrats, die sich vor dem Schmelzen zersetzen. Das gleiche Hydrat bildet sich, wenn man eine konz. Lsg. von Silberfluorid, welche 3% freie HF enthält, bei gewöhnlicher Temp. kristallisieren läßt. Durch eine Filtration der Lsg. bei 50° sind zuvor eventuell vorhandene Keime des Hydrats $\text{AgF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zu zerstören. Lösungswärme in verd. Lsg. bei 10° + 0,85 Cal.; in konz. Lsg. ist dieser Wert negativ, da die Verdünnungswärme einer 66%ig. Lsg. + 0,99 Cal. beträgt. — Läßt man eine neutrale oder schwach saure Lsg. von AgF bei gewöhnlicher Temp. kristallisieren u. impft mit dem Hydrat $\text{AgF} \cdot \text{H}_2\text{O}$, so erhält man farblose, durchscheinende, hexagonale, rosettenförmig angeordnete Krystalle des Hydrats $3\text{AgF} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Diese beiden Hydrate, $\text{AgF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ u. $3\text{AgF} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, sind unbeständig und zers. sich in Berührung mit Krystallen des Hydrats, $\text{AgF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, unter B. von wasserfreiem, amorphem, gelbem AgF. Diese Zers. geht beim Monohydrat im Laufe einiger Stdn., beim Hydrat, $3\text{AgF} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, bei 25° augenblicklich, bei 0° in wenigen Sek. unter Wärmeentw. vor sich. In Ggw. von W. bildet sich hierbei das Hydrat $\text{AgF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Wird eines der obigen Hydrate im Vakuum bei gewöhnlicher Temp. getrocknet, so entsteht amorphes, citronen- bis orangegelbes, wasserfreies AgF. Dunstet man dagegen eine 5% HF enthaltende Lsg. von AgF im Vakuum ein, so erhält man durchscheinende, rubinrote Würfel von AgF, die bei zunehmendem HF-Gehalt der Lsg. immer dunkler, endlich schwarz und undurchsichtig werden. Dampft man

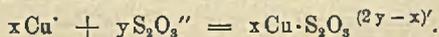
dagegen eine neutrale Lsg. von AgF bei Abwesenheit jeglicher Krystallkeime im Vakuum in der Hitze ein, so erhält man leicht übersättigte Lsgg. Solche, die mehr als 64,5% AgF enthalten, greifen Ag , in der Kälte langsam, in der Hitze rascher, unter B. von krystallinischem Silbersubfluorid, Ag_2F , an. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 977—81. [24/11.* 1913.]) DÜSTERBEHN.

C. W. Bennett und C. O. Brown, *Schnellraffinieren des Kupfers mit Hilfe einer rotierenden Kathode*. (Vgl. Journ. of Physical Chem. 17. 373—85; C. 1913. II. 404.) Wenn man in der gewöhnlichen Weise Kupfer mit 2—4 Volt pro qdm Kathodenfläche abscheidet, so erhält man im Verlaufe einer Stunde nur sehr geringe Mengen. Um die Kupferraffination unter Abscheidung erheblicher Cu-Mengen in kurzer Zeit demonstrieren zu können, kann man sich mit Vorteil der rotierenden Kathode bedienen. Es wird ein App. beschrieben, dessen Kathode in der Minute bis zu 5500 Umdrehungen machen und dabei mit 70 Amp. pro qdm belastet werden kann. Es konnten so in 1½ Stdn. auf einem qdm Kathodenfläche 125 g abgeschieden werden. Bei einem anderen Vers. wurden mit 65 Amp. bei einem Spannungsabfall von 5 Volt in der Zelle in wenig mehr als einer Stunde 90 g Cu erhalten; bei einem dritten Vers. unter gleichen Bedingungen in 1,75 Stdn. 130 g Cu. Bei diesen Schnellelektrolysen kann das Anodenkupfer die üblichen Verunreinigungen enthalten, wird aber am besten in ein Diaphragma eingeschlossen. Durch vorhandenes Arsen wird das raffinierte Kupfer unansehnlich. (Journ. of Physical Chem. 17. 685—94. November 1913. Elektrochem. Lab. der CORNELL-UNIV.) MEYER.

Pierre Dutoit, *Über die Alkalicuprothiosulfate*. Wenn man ein Cuprisalz mit einem Alkalithiosulfat titriert und dabei die Leitfähigkeitskurve aufnimmt, so weist diese *Leitfähigkeitskonzentrationskurve* einen scharfen Wendepunkt auf, der das Ende einer Rk. bedeutet, aber keinem ganzzahligen Verhältnis zwischen den Cupri- und Thiosulfatmolekülen entspricht. Die Ndd. von Cuproalkalithiosulfat, die bei dieser Rk. auftreten, haben nach den Unterss. von ROSENHEIM und STEINHÄUSER, JUL. MEYER u. EGGELING u. a. eine Zus., die zwischen $9\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ und $\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ liegt.

Um den Vorgang aufzuklären, werden Leitfähigkeitstitrationsen angestellt, bei denen Natriumthiosulfatlsgg. bekannten Gehaltes zu Lsgg. von Kupfersulfat und -nitrat und -acetat gegeben wurden. Ein Minimum der Leitfähigkeit wurde stets bei dem Verhältnis $0,9\text{CuSO}_4 : 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ beobachtet. Eine Best. der Konzentration der Cupriionen in der Lsg. mittels einer Kupferelektrode ergab dasselbe Resultat, d. h. nach Zusatz von 2 Mol. Thiosulfat auf 0,9 Mol. Cuprisalz sind sämtliche Cupriionen verschwunden. Die Festlegung der *Gefrierpunktskurve* während der Titration führte mit etwas geringerer Genauigkeit zu demselben Ergebnis.

Fügt man umgekehrt Natriumthiosulfatlsgg. zu den Kupferlsgg., so sind die Ergebnisse ähnlich. Auch bei der Anwendung von Kalium- oder Calciumthiosulfatlsgg. auf Kupfersulfatlsgg. werden immer 2,2 Mol. Thiosulfat auf 1 Mol. Cuprisalz verbraucht. Die Zus. der ausgeschiedenen Doppelsalze ändert sich mit der Konzentration der Lsgg., selbst wenn das ursprüngliche Verhältnis von Cu und Thiosulfat dasselbe war. Die Einw. von Thiosulfat auf Cuprisalze besteht zuerst in einer Reduktion: $2\text{Cu}^{++} + 2\text{S}_2\text{O}_3^{--} = 2\text{Cu}^+ + \text{S}_4\text{O}_6^{--}$. Die zweite Phase der Rk. dürfte in einer Komplexbildung zwischen den Cupro- u. Thiosulfationen bestehen:



Um den Überschuß an verbrauchtem Thiosulfat erklären zu können, kann man

annehmen, daß sich nach der B. des Cuprosalzes sofort ein thiosulfatreiches Cuprothiosulfatdoppelsalz bildet, das nur allmählich mit dem übrigen Cuprisalz reagiert. Bei sehr langsamer Titration wurden denn auch Ergebnisse erhalten, die dem Verhältnis $\text{Cu} : \text{S}_2\text{O}_3 = 1 : 2$ sehr viel näher lagen, als bei der üblichen schnellen Titration. Wahrscheinlich entstehen zuerst die Komplexsalze $\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ und $\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Je thiosulfatärmer diese Komplexsalze sind, desto langsamer setzen sie sich mit dem überschüssigen Cuprisalze um. Aber die letzten Mengen des gebundenen Thiosulfats werden nur sehr langsam verbraucht. Auch das Salz $\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ kann noch Thiosulfat verlieren. Diese Komplexsalze reagieren um so besser mit überschüssigem Cuprisalz, je löslicher sie sind. Sie sind um so unlöslicher, je mehr Cuprothiosulfat sie enthalten. Dem unlöslichsten Salze dürfte in Übereinstimmung mit BHADURI die Formel $4\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ zukommen. (Journ. de Chim. physique 11. 650—73. 1/11. [1/12.] 1913. Lab. für physik. Chemie an der Univ. Lausanne.) MEYER.

Fritz Paneth und Georg v. Hevesy, *Über die elektrochemische Vertreibbarkeit von Radioelementen.* (Vgl. Ztschr. f. anorg. Ch. 82. 323; C. 1913. II. 938.) Vff. zeigen, daß die zuerst von SODDY ausgesprochene Ansicht von der chemischen Identität und „Vertreibbarkeit“ gewisser Elemente (z. B. von Mesothorium 1 und Radium, Uran X und Thorium etc.) auch bei elektrolytischen Vorgängen Geltung hat. Die Zersetzungsspannung des Thorium C₁ und des Radium E ist die des Wismuts, die Zersetzungsspannung des Radium D und Thorium E ist identisch mit der des Bleis; ungefähr stimmen auch die Zersetzungsspannungen von Radium A und Polonium miteinander überein. Die Ausscheidung von Thorium C₁ u. Radium E wird durch Wismut, die von Thorium B durch Blei zurückgedrängt. Diese Feststellungen ermöglichen eine noch bessere Trennung einzelner Radioelemente als nach den bisher bekannten elektrochemischen Methoden. Die bei der Elektrolyse von Polonium und anderen Radioelementen beobachtete anodische Abscheidung läßt sich dadurch erklären, daß es in der Radioelektrochemie in erster Linie auf das Elektrodenpotential ankommt, während die Überführung durch den Strom und der Unterschied zwischen Kathode und Anode ganz in den Hintergrund tritt. Die Abscheidung von Thorium B bei außerordentlich edlen Potentialen kann so erklärt werden, daß sich Th B-Superoxyd bildet, welches dieselbe Zersetzungsspannung hat wie PbO_2 . (Monatshefte f. Chemie 34. 1593—1603. November. [24/4.*] 1913. Wien. Inst. f. Radiumforschung.) BUGGE.

Fritz Paneth und Georg v. Hevesy, *Über die Gewinnung von Polonium.* (Vgl. vorsteh. Ref.) Man läßt aus einer heiß gesättigten Lsg. Radiobleinitrat auskrystallisieren, trennt die Mutterlauge von der Krystallmasse durch Zentrifugieren, verdünnt die gesättigte Lsg. etwas und elektrolysiert mit schwachem Strom unter Verwendung von Pt-Elektroden. Es empfiehlt sich, das Kathodenpotential $E_{\text{Hg}} = -0,08$ Volt nicht zu unterschreiten. Ist die Lsg. ganz frei von Wismut, so setzt man zweckmäßig (um die Abscheidung von RaE zurückzudrängen) einige mg eines Bi-Salzes zu. Ist es nicht nötig, das Po frei von RaE zu bekommen, so kann man bis zum Kathodenpotential des Pb ($E_{\text{Hg}} = \text{ca. } -0,5$ Volt) hinabgehen. Polonium läßt sich auch ohne Anwendung einer Stromquelle an einer Einzelelektrode abscheiden, indem man ein Cu-Blech in die an Po angereicherte Radiobleislsg. hängt. Nach ca. 24 Stdn. erhält man an der Cu-Elektrode eine Ausbeute von ca. 80% Po. — Wenn das Po nur frei von Pb, aber nicht frei von RaE erhalten werden soll, kann man wie folgt verfahren: Man setzt der Radiobleinitratlsg. gerade so viel konz. HNO_3 zu, daß sich auch bei starkem Strom (bei ca. 0,1 Ampère) Pb nicht mehr kathodisch als Metall abscheiden kann. Unter Bedingungen, bei denen das

Pb nur noch anodisch als Superoxyd niedergeschlagen wird, setzt sich die Hauptmenge des Po noch an der Kathode ab.

Das Entfernen des Po von den Pt-Bleichen läßt sich quantitativ durch Dest. bei ca. 1000° bewerkstelligen. Vff. destillierten in einem Quarzrohr unter Anwendung eines schwachen CO₂- oder H₂-Stromes. Hierbei zeigte sich, daß das Po sich noch in einem zur Ableitung des CO₂ dienenden Schlauch in nicht unbeträchtlicher Menge ca. 2 m weit fortbewegt. Man muß daher so verfahren, daß man in den kälteren Teil des Rohres ein Pt-Blech hineinhängt, auf dem sich fast das ganze abdestillierte Po niederschlägt. Daß hier eine spezifische Wrkg. des Platins vorliegt, geht daraus hervor, daß andere Metallbleche (Cu, Ni etc.) unter gleichen Bedingungen nur einen sehr kleinen Teil des Po abfangen. Noch kräftiger als Pt wirkt *Palladium*. (Monatshefte f. Chemie 34. 1605—8. November. [24/4.*] 1913. Wien. Inst. f. Radiumforschung.)
BUGGE.

E. Wedekind und P. Hausknecht, Über die Magnetisierbarkeit von Titanverbindungen. 6. Mitteilung über magnetochemische Untersuchungen. (5. vgl. WEDEKIND, HORST, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 262; C. 1912. I. 784.) Die Vermutung, daß das in der vierten Horizontalreihe des periodischen Systems dem Vanadium benachbarte Titan in Form bestimmter Verbb. magnetisierbar sei, und daß hier das Minimum der paramagnetischen Suszeptibilität dieser Reihe vorliegt (da das dem Titan folgende Scandium bereits diamagnetisch ist; sehr reines *Scandiumoxyd* ergab $\chi \cdot 10^{-6} = -0,05$), hat sich bestätigt. Auch wurde die Abhängigkeit der Suszeptibilität von der Wertigkeit des Titans in diesen Verbb. festgestellt. Wie erwartet, weist die höchste Oxydationsstufe des Titans nur sehr geringe Suszeptibilität auf; diese steigt bei dem drei- u. zweiwertigen Titan in zunehmendem Maße. Ein Vergleich mit der durchschnittlichen Magnetisierbarkeit von Mangan-, Chrom- und Vanadiumverbb. lehrt, daß die *Suszeptibilität im allgemeinen mit sinkendem Atomgewicht abnimmt*, was beim Vergleich analoger Verbb. der vier Metalle mit gleicher Wertigkeit, z. B. der Sulfide MeS, zu konstatieren ist. Bei diesem Vergleich fällt besonders die erhebliche Differenz zwischen Chrom u. Vanadium auf, während sich Mangan und Chrom, bzw. Vanadium und Titan viel näher stehen. Das Chrom ist das letzte Metall in dieser Reihe, welches ferromagnetische Verbb. bildet.

Das Element *Titan* selbst läßt sich noch nicht genügend rein und eisenfrei (vielleicht auch suboxydfrei) herstellen; die Suszeptibilität des reinen wird vermutlich bei $+1 \cdot 10^{-6}$ liegen. — *Titandioxyd*, Ti^{IV}O₂; eisen-, vanadinfrei und farblos; $\chi \cdot 10^{-6} = 0,066$. — *Titansuboxyd*, Ti₃O₅ (vgl. BILLY, C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 777; C. 1913. I. 14); aus TiO₂ im H-Strom bei ca. 1250° nach 18 Stunden erhalten; tiefblau, beständig; verglümmt an der Luft erst bei Rotglut und wird weder von konz. H₂SO₄, noch von konz. HNO₃ angegriffen; $\chi \cdot 10^{-6} = 8,11$; liefert beim Erhitzen in Chlorstrom wenig violettes Sublimat (TiCl₃) und fl. Titan-tetrachlorid. Das von RUFF durch Erhitzen von TiO₂ im Kohlerohr erhaltene Oxyd Ti₇O₁₂ (vgl. Ztschr. f. anorg. Ch. 82. 393; C. 1913. II. 1202) hat, abgesehen vom spezifischen Gewicht, dieselben Eigenschaften wie das Suboxyd Ti₃O₅, welches jedenfalls ein salzartiges, intermediäres Prod. OTi<O>Ti·O·TiO mit Ti^{III} und Ti^{IV} darstellt. — *Titanidisulfid*, Ti^{IV}S₂; glänzendes, bronzefarbenes Krystallpulver; $\chi \cdot 10^{-6} = 0,56$. — *Titanesquisulfid (Titanisulfid)*, Ti₃^{III}S₅; schwarzes, glänzendes Pulver (Pseudomorphosen nach TiS₂?); $\chi \cdot 10^{-6} = 0,91$. — *Titanitrid*, Ti^{III}N; die Suszeptibilität ist etwas größer als die des Ti₂S₃. — *Titanmonosulfid*, Ti^{III}S; nicht ganz rein; $\chi \cdot 10^{-6} = +5,4$; ist auffallend beständig gegen konz. HNO₃ und

Königswasser. — Titantrichlorid, $Ti^{III}Cl_3$; $\chi \cdot 10^{-6} = +8,1$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3763—68. 6/12. [11/11.] 1913. Anorgan. Abt. Chem. Inst. Univ. Straßburg.)

BLOCH.

P. de Cesaris, *Die ternären Legierungen Nickel-Kupfer-Silber*. Vf. behandelt zunächst schematisch an einem Dreiecksdiagramm ein System, das wesentlich die Eigenschaften des obigen ternären Systems besitzt, insbesondere eine ausgedehnte Mischungslücke in fl. Zustand. Die Löslichkeit von Ag in Cu zum Betrage von etwa 5%, die die Existenz von ternären Mischkristallen involviert, ist wegen ihrer geringen Bedeutung in quantitativer Beziehung aus dem Schema fortgelassen. Die Verss. wurden in einem TAMMANN'schen Kohlenofen ausgeführt; die Legierungen befanden sich in tubulierten Porzellantiegeln, durch die ein N_2 -Strom geschickt wurde. Die Tabellen geben für die ternären Legierungen und daneben auch für einige binäre neben der Zus. die Temp. für den Beginn der Ausscheidung eines ersten festen Körpers, die Temp. der B. zweier getrennter fl. Schichten, die Temp. des Beginnes der Ausscheidung zweier fester Körper und endlich die Endtemp. der Erstarrung. Die Mischungslücke dehnt sich bis gegen 50—55% Cu aus. Unabhängig von der Zus. scheiden sich zuerst stets an Ni reiche Lsgg. in festem Zustande ab. Die Flächen sekundärer Abscheidung werden durch Schnitte anschaulich gemacht, die in dem Dreiecksdiagramm der Konzentrationen parallel zu der Seite bei 20%, bezw. von Cu, Ni u. Ag geführt werden. Alle drei treffen die Mischungslücke auf einer bedeutenden Strecke; der eutektische Haltepunkt erscheint durchgehend bei 788°; er tritt fast ausschließlich nur bei solchen Legierungen auf, die der Zone zweier trennbarer Flüssigkeitsschichten angehören. Die mikroskopische Unters. bestätigt die Resultate der thermischen Analyse. (Gazz. chim. ital. 43. II. 365—79. 30/10. 1913. Rom. Chem. Inst. d. Univ.)

BYK.

Organische Chemie.

Erich Benary, *Organische Chemie*. Bericht über den Stand vom 1. Januar bis 1. Oktober 1913. (Fortschr. der Chemie, Physik u. physik. Chemie 8. 277—92. 1/12. 1913.)

BLOCH.

Konrad Kubierschky, *Physikalische Beziehungen anorganischer Körper zu organischen, insbesondere des Wassers zu Alkoholen und Säuren*. Mehrere Diagramme sollen die Beziehungen von W. zu Alkoholen und Äthern u. von Wasserstoff zu Kohlenwasserstoffen darstellen. Trägt man neben die Reihe der Kpp. der Alkohole die der entsprechenden Äther ein und verbindet dann die Punkte der korrespondierenden *Alkohole und Äther* miteinander, so verlaufen alle Linien zum Wasserpunkte hin, das W. ist also die unmittelbare Ausgangssubstanz für sämtliche Alkohole. Ebenso leiten sich die *organischen Säuren und Säureanhydride* vom W. ab. In einem Diagramme sind die Flüssigkeitsdichten, bezogen auf die Mol.-Geww., eingetragen. Auch hier findet man die gleiche strahlenförmige Gruppierung. Ebenso zeigt ein Diagramm, in dem die Bildungswärmen aus den Elementen in gleicher Weise behandelt sind, Analogie mit den anderen Linienbildern. Nach einem weiteren Diagramm, welches auf die Siedetemp. aufgebaut ist, darf der Wasserstoff unbedenklich als das Prototyp der Fettkohlenwasserstoffe, als echtes Paraffin betrachtet werden. In gleicher Weise ergeben sich Beziehungen zwischen Halogenwasserstoffsäuren u. den Halogensubstitutionsprodd. der KW-stoffe. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 730—31. 5/12. [30/10.] 1913. Eisenach.)

JUNG.

Charles Moureu und Emile André, *Thermochemie der Acetylenverbindungen*. (Vgl. MOUREU, MULLER u. VARIN, C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 679; C. 1913.)

II. 2104.) Es wurden die molekularen Verbrennungswärmen (I. bei konstantem Volumen, II. bei konstantem Druck) u. die Bildungswärmen (III.) einer Reihe von Acetylenverb., sowie der korrespondierenden Äthylen- und gesättigten Verb. bestimmt. Die Ergebnisse waren folgende:

	I.	II.	III.	
<i>Önanthyliden</i> , $C_8H_{11}\cdot C : CH$	1090,8	1092,4	— 15	Cal.
<i>Phenyl-1-butin-3</i> , $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C : CH$	1340,1	1341,5	— 50,75	„
<i>Phenyl-1-buten-3</i> , $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH : CH_2$	1356,8	1358,4	+ 1,9	„
<i>Phenylacetylen</i> , $C_6H_5\cdot C : CH$	1024,5	1025,3	— 62,3	„
<i>Styrol</i> , $C_6H_5\cdot CH : CH_2$	1045,5	1046,6	— 14,0	„
<i>Äthylbenzol</i> , $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_3$	1094,3	1095,6	— 6,5	„
<i>Amylpropiolalkohol</i> , $C_8H_{11}\cdot C : C\cdot CH_2OH$	1191,8	1193,4	+ 47,8	„
<i>Hexylpropiolalkohol</i> , $C_8H_{13}\cdot C : C\cdot CH_2OH$	1339,9	1341,8	+ 63,3	„
<i>Phenylpropiolalkohol</i> , $C_6H_5\cdot C : C\cdot CH_2OH$	1138,1	1138,8	— 11,9	„
<i>Amylphenylpropiolalkohol</i> , $C_8H_{11}\cdot C : C\cdot CHOH\cdot C_6H_5$	1901,4	1903,5	+ 42,2	„
<i>Phenylpropionaldehyd</i> , $C_6H_5\cdot C : C\cdot CHO$	1081,7	1082,2	— 24,9	„
<i>Acetylendiäcetal</i> , $(C_2H_5O)_2CH\cdot C : C\cdot CH(OC_2H_5)_2$	1723,0	1724,9	+171,3	„
<i>Amylpropioläcetal</i> , $C_8H_{11}\cdot C : C\cdot CH(OC_2H_5)_2$	1783,2	1790,7	+105,9	„
<i>Hexylpropioläcetal</i> , $C_8H_{13}\cdot C : C\cdot CH(OC_2H_5)_2$	1944,5	1946,7	+114,2	„
<i>Acetylphenylacetylen</i> , $C_6H_5\cdot C : C\cdot CO\cdot CH_3$	1235,6	1236,4	— 15,2	„
<i>Propionylphenylacetylen</i> , $C_6H_5\cdot C : C\cdot CO\cdot C_2H_5$	1386,1	1387,2	— 2,2	„
<i>Butyrylphenylacetylen</i> , $C_6H_5\cdot C : C\cdot CO\cdot C_3H_7$	1538,4	1539,7	+ 9,2	„
<i>Isovalerylphenylacetylen</i> , $C_6H_5\cdot C : C\cdot CO\cdot C_4H_9$	1721,1	1722,7	— 10,0	„
<i>Caproylphenylacetylen</i> , $C_6H_5\cdot C : C\cdot CO\cdot C_5H_{11}$	1833,7	1835,6	+ 41,0	„
<i>Benzoylphenylacetylen</i> , $C_6H_5\cdot C : C\cdot CO\cdot C_6H_5$	1787,5	1789,4	— 27,2	„
<i>Propionylphenylbutin</i> , $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C : C\cdot CO\cdot C_2H_5$	1686,9	1688,5	+ 24,2	„
<i>Amylpropionsäure</i> , $C_8H_{11}\cdot C : C\cdot COOH$	1082,9	1084,0	+ 87,6	„
<i>Hexylpropionsäure</i> , $C_8H_{13}\cdot C : C\cdot COOH$	1231,8	1233,1	+102,4	„
<i>Phenylpropionsäure</i> , $C_6H_5\cdot C : C\cdot COOH$	1022,0	1022,3	+ 35,0	„
<i>Propionsäureäthylester</i> , $CH_3\cdot C\cdot COOC_2H_5$	635,1	635,4	+ 44,7	„
<i>Acetylendiäcarbon säureäthylester</i> , $COOC_2H_5\cdot C : C\cdot COOC_2H_5$	958,2	958,5	+143,6	„
<i>Amylpropionsäureäthylester</i> , $C_8H_{11}\cdot C : C\cdot COOC_2H_5$	1393,7	1395,3	+104,1	„
<i>Hexylpropionsäureäthylester</i> , $C_8H_{13}\cdot C : C\cdot COOC_2H_5$	1550,4	1552,3	+110,9	„
<i>Hexylpropionsäurepropylester</i> , $C_8H_{13}\cdot C : C\cdot COOC_3H_7$	1716,8	1719,0	+108,1	„
<i>Phenylpropionsäuremethylester</i> , $C_6H_5\cdot C : C\cdot COOCH_3$	1196,9	1197,4	+ 23,8	„
<i>Phenylpropionsäureäthylester</i> , $C_6H_5\cdot C : C\cdot COOC_2H_5$	1339,1	1339,9	+ 45,1	„
<i>Amylpropionsäureamid</i> , $C_8H_{11}\cdot C : C\cdot CONH_2$	1150,3	1151,5	+ 55,0	„
<i>Hexylpropionsäureamid</i> , $C_8H_{13}\cdot C : C\cdot CONH_2$	1307,9	1309,4	+ 60,9	„
<i>Phenylpropionsäureamid</i> , $C_6H_5\cdot C : C\cdot CONH_2$	1096,5	1096,9	— 4,8	„
<i>Amylpropionsäurenitril</i> , $C_8H_{11}\cdot C : C\cdot CN$	1164,5	1165,7	— 28,8	„
<i>Phenylpropionsäurenitril</i> , $C_6H_5\cdot C : C\cdot CN$	1118,3	1118,8	— 96,2	„

Die sich bei der Hydrierung der Acetylenverb. zu den gesättigten Verb. entwickelnde Wärme ist beträchtlich. Sie beträgt in der Fettreihe ca. 80 Cal., nimmt aber in der aromatischen Reihe stark ab, wo die Rk. aber immer noch stark exothermisch bleibt. Die Bindung der beiden ersten Atome H zur Äthylenverb. macht im allgemeinen mehr als die Hälfte der sich bei der vollständigen Hydrierung entwickelnden Wärme frei. Der Energieüberschuß der dreifachen Bindung über die einfache in den ersten Gliedern der KW-stoffe beträgt ca. 70 Cal. Diesen Energieüberschuß kann man als thermochemischen Zuwachs der Acetylenbindung bezeichnen. Nimmt man diesen Zuwachs bei den ersten Gliedern als festen Koeffizienten, so wird man in den verschiedenen Reihen mehr oder weniger beträchtliche Erhöhungen oder Erniedrigungen haben. Die Bindung von W. durch einen Acetylen-KW-stoff unter B. eines Ketons entwickelt ca. 40 Cal., im Gegen-

satz zu der Hydratation der Nitrile zu den Amiden und der Äthylen-KW-stoffe zu den Alkoholen, welche bedeutend weniger exothermisch (10 und 15 Cal.) sind und umkehrbare Rkk. vorstellen, während die Hydratation der Acetylen-KW-stoffe nicht umkehrbar ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 895—98. [17/11.* 1913.]) DÜSTERB.

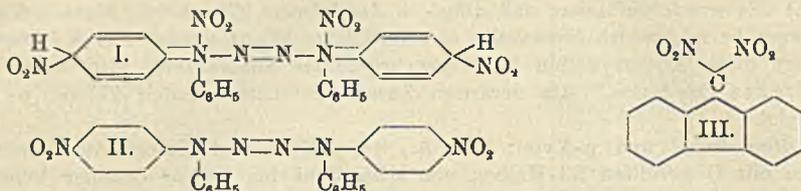
Giacomo Ciamician und P. Silber, *Chemische Lichtwirkungen*. XXVIII. *Autooxydationen*. VI. (Forts. von Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3077; C. 1913. II. 1917.) Es wurde gefunden, daß Äthyl- u. Amylalkohol, Glycerin u. Mannit, Glykose u. ferner beispielsweise *Naphthalin* sich im Lichte nicht autooxydieren. Dagegen gelingt diese Autooxydation bei Ggw. oxydabler Substanzen, also durch eine indirekte Oxydation. Als derartige Zusatzsubstanzen dienten *Toluol*, *p*- und *m*-Xylol.

Äthylalkohol und *p*-Xylol: 10 g A., 8 g *p*-Xylol und 100 ccm W. wurden in einem mit O gefüllten 5 l-Kolben von Mitte Juni bis Anfang Oktober belichtet. Nach dem Öffnen starkes Ansaugen. Aus der Reaktionsfl. wurden neben unverändertem A. und *p*-Xylol isoliert: *p*-Xylylsäure und Essigsäure. — In analoger Weise lieferten Amylalkohol + *p*-Xylol neben *p*-Xylylsäure Ameisensäure, Valeriansäure u. eine geringe Menge einer S. mit niedriger Kohlenstoffzahl. — Glycerin + *m*-Xylol: Öffnen des Kolbens ergab starkes Ansaugen, die Reaktionsfl. hatte stark saure Rk., reduzierte indessen FEHLINGSche Lsg. nur schwach; die völlige Isolierung der entstandenen Prodd. gelang nicht. — Mannit + *p*-Xylol lieferten: CO₂, *p*-Xylylsäure, Mannose, sowie SS., die durch weitere Oxydation aus dem Mannit entstanden waren. — Aus Glykose + *m*-Xylol entstanden: CO₂, Glucoson und saure Prodd., die nicht weiter untersucht wurden. — Aus *Naphthalin* + Toluol wurden erhalten: neben Benzoesäure Phthalsäure und Prodd. von eigenartigem Geruch, deren Natur noch nicht aufgeklärt werden konnte. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3894—99. 6/12. [18/11.] 1913. Bologna.) CZENSNY.

D. Chiaraviglio und O. M. Corbino, *Über den Dampfdruck des Nitroglycerins bei gewöhnlicher Temperatur*. Die von A. MARSHALL (Journ. Soc. Chem. Ind. 23. 157; C. 1904. I. 1462) benutzte Methode des Übertreibens der Dämpfe mit einem Gasstrom ist unzuverlässig, weil dabei fl. Tropfen mit übergehen können. Vff. machen von der Änderung Gebrauch, die das Wärmeleitvermögen von Gasen bei niedrigem Drucke durch Druckänderung erleidet. Das Vakuum einer Gaedepumpe steht durch zwei Hähne mit einem McLeodmanometer und einem Nitroglycerin enthaltenden Gefäß in Verbindung. Im Innern des Vakuums befindet sich das Thermometer, dessen Abkühlungsgeschwindigkeit gemessen wird. Dann wird zunächst bei Abstellen der Nitroglycerindämpfe soweit als möglich ($\frac{1}{100.000}$ mm Hg) evakuiert. Die Abkühlung vollzieht sich nur durch Strahlung und durch die Leitung seitens der Hg-Dämpfe. Dann wird Luft von $\frac{1}{1000}$ mm eingelassen und kontaktiert, daß unter diesen Bedingungen eine Druckänderung von $\frac{1}{10.000}$ mm eine meßbare Änderung der Abkühlungsgeschwindigkeit bewirkt. Wäre der Dampfdruck des Nitroglycerins bei der Versuchstemp. (21°) von diesem Betrage, so müßte sich also ein Einfluß auf die Abkühlungsgeschwindigkeit bemerklich machen, sobald man die gesättigten Dämpfe in das Vakuum läßt. Da das nicht der Fall ist, so muß der Dampfdruck des Nitroglycerins bei 21° kleiner als $\frac{1}{10.000}$ mm Hg sein. (Gazz. chim. ital. 43. II. 390—97. 30/10. 1913. Chem. Lab. f. Explosivstoffe des Ministeriums des Innern. Rom.) BYK.

Heinrich Wieland und Curt Reisenegger, *Über die Einwirkung von Stickstoffdioxyd auf aliphatische Diazoverbindungen und auf Tetrazene*. Die Vff. haben gefunden, daß aliphatische Diazokörper, wie zu erwarten war, mit Stickstoffdioxyd

allgemein Dinitroverb. liefern. Während die *Tetraaryltetrazene* mit Brom bekanntlich unter Verlust des Azostickstoffs Diarylbromamine lieferte, konnte die analoge B. von Diarylnitraminen aus Tetraaryltetrazenen mit Stickstoffdioxid nicht erreicht werden. Es wird in diesem Falle kein Stickstoff abgespaltet, sondern die Rk. endet mit einer glatten Nitrierung zweier symmetrisch stehender Benzolkerne. Zuerst entsteht ein dunkelgrünes Additionsprod., dem die Vft. die Formel I. zuerteilen, u. das dann Salpetersäure abspaltet und die Verb. II. liefert.



Diazoessigester liefert in Bzl. mit Stickstoffdioxid *Dinitroessigester*, der in Form des Ammoniumsalzes, $C_4H_5O_6N_5$ (schwefelgelbe Nadeln aus Methylalkohol + Bzl.), isoliert wurde. Daneben entsteht der als Umsetzungsprod. des Dinitroessigesters bekannte *Furoxandicarbonester*. In gleicher Weise, aber langsamer, liefert *Diazo-desoxybenzoin* (*Azibenzil*) mit Stickstoffdioxid *Phenylidinitromethan*, indem das zu erwartende Benzoylphenyldinitromethan, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(NO_2)_2 \cdot C_6H_5$, unter Abspaltung von Benzoesäure zerfällt.

(Mit A. Reverdy.) *Diazofluoren* liefert mit Stickstoffdioxid in Bzl. *9-Dinitrofluoren*, $C_{15}H_8O_4N_2$ (III). Farblose, schimmernde Nadeln. F. 128° unter Rotfärbung und heftiger Zers.; ll. in A., Ä., Chlf., unl. in PAe. Spaltet beim Erhitzen nitrose Gase ab unter B. von Fluorenon. — *Symm. Di-p-dinitrotetraphenyltetrazen*, $C_{24}H_{16}O_4N_6 = (NO_2 \cdot C_6H_4)(C_6H_5)N \cdot N : N \cdot N(C_6H_5)(C_6H_4NO_2)$. Aus Tetraphenyltetrazen u. Stickstoffdioxid in Bzl. Dunkelgelbe Krystalle. Zers. sich bei 160° . Konz. H_2SO_4 gibt Blaufärbung und Stickstoffentw. Swl. in allen Lösungsmitteln außer in h. Xylol. Liefert bei der Reduktion p-Aminodiphenylamin. — *Di-p-dinitrodiphenyldiäthyltetrazen*, $C_{16}H_{18}O_4N_6 = (NO_2 \cdot C_6H_4)(C_2H_5)N \cdot N : N \cdot N(C_2H_5)(C_6H_4NO_2)$. Aus Diphenyldiäthyltetrazen u. Stickstoffdioxid in Bzl. Orangerote Nadelchen aus Nitrobenzol. Konz. H_2SO_4 gibt Blaufärbung u. heftige Zers. Liefert bei der Reduktion p-Aminoäthylanilin. (LIEBIGS Ann. 401. 244—51. 13/11. [9/10.] 1913. München. Chem. Lab. d. Kgl. Akad. d. Wiss.) POSNER.

Siegfried Hilpert und Martin Ditmar, *Über die Methylierung von Metallen durch Einwirkung von Aluminiumcarbid auf die gelösten Salze derselben*. Beim Eintragen von Aluminiumcarbid in eine salzsaure $HgCl_2$ -Lsg. entsteht Quecksilbermethylechlorid, in neutraler oder schwach saurer Lsg. Quecksilberdimethyl; analog läßt sich das schwer zugängliche Wismuttrimethyl synthetisieren. Die Methylzinnverb. eignen sich wegen ihres intensiven und charakteristischen Geruches als Reagens auf Sn. Wie Vorverss. ergeben haben, lassen sich nicht nur As und Sb, sondern scheinend auch Metalle methylieren, deren Derivate bisher noch nicht dargestellt werden konnten; z. B. liefert $CuSO_4$ eine unangenehm, dem Hg-Methyl ähnlich riechende Verb. — Was den Reaktionsmechanismus anbelangt, so ist es am wahrscheinlichsten, daß Cl an Al tritt, während der einwertige Rest $HgCl$ mit 3 von der HCl oder dem W. herrührenden H-Atomen an den C wandert. Möglicherweise entsteht aber auch ein vom Methan derivierendes Hg-Carbid, das sich weiter zers. nach: $Hg_2C + 3HCl = Hg \cdot CH_3 \cdot Cl + HgCl_2$.

Löst man $HgCl_2$ (25 g) in $10\frac{1}{2}$ g. HCl und setzt unter Schütteln Aluminiumcarbid (15 g) zu, so tritt starke Erwärmung und ein äußerst unangenehmer Geruch

auf (Temp. am besten 90°). Beim Abblasen mit Wasserdampf destilliert das *Methylquecksilberchlorid*, HgCH_2Cl , in reinem Zustande über; F. 170°; Ausbeute 30%. — *Jodid*, F. 143°. — *Sulfid*, aus der Lsg. des Chlorids durch H_2S ; weißer Körper von entsetzlichem Geruch. Spaltet beim Erwärmen Quecksilbersulfid ab unter B. von *Quecksilberdimethyl*. Arbeitet man bei der Darst. mit 25 g HgCl_2 und 25 g Carbid in schwach saurer Lsg., so entstehen große Mengen des letzteren. — *Wismuttrimethyl*, $\text{Bi}(\text{CH}_3)_3$ (mitbearbeitet von G. Grüttner), durch Einw. von Al-Carbid auf Wismutchlorid in 20%ig. HCl im CO_2 -Strom; Kp. 110°; zers. sich an der Luft sofort. — *Zinnchloride* und *Aluminiumcarbid*. Die Isolierung der Methylzinnchloride wird dadurch erschwert, daß verschiedene Stufen nebeneinander entstehen; bei wenig Carbid bildet sich zunächst das intensiv riechende Methylzinntrichlorid. Zur Ausführung der *qualitativen Rk. auf Sn* löst man in verd. HCl, setzt wenig Al-Carbid zu und erhitzt; im Moment des Aufbrausens nimmt man den charakteristischen Geruch des Monomethylderivats wahr. Stanno- wie Stannichlorid geben die Rk., und zwar bis 0,1 mg auf 2 ccm. Bei Verwendung von mehr Carbid entsteht zunächst das *Dimethyldichlorid*, Krystalle aus PAe.; F. 90°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3738—41. 6/12. [11/11.] 1913. Berlin. Anorgan.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) JOST.

Fritz Pollak, *Mitteilungen über krystallinische Paraformaldehyde*. Man l. amorphen Paraformaldehyd in verd. Schwefelsäure verschiedener Konzentration, filtriert von unl. gebliebenen Flocken ab, läßt allmählich krystallisieren u. wäscht die Krystalle mit W. neutral. Je nach der Konzentration der verwendeten Schwefelsäure erhält man verschiedenartige krystallinische *Polyoxymethylene*, mit 25%iger H_2SO_4 α -, mit 70—80%iger H_2SO_4 das in Natriumsulfit unl. γ -, mit 40—50%iger H_2SO_4 β -Polyoxymethylen. Die erhaltenen Polyoxymethylene sind mit den von AUERBACH u. BARSCHALL (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 27. 183; C. 1907. II. 1734) identisch. Beim Ersatz der Schwefelsäure durch HCl oder andere starke SS. werden unerwünschte Nebenprodd. gebildet. (Farbenzeitung 19. 371—72. 15/11. [25/9.*] 1913. Wien.) BLOCH.

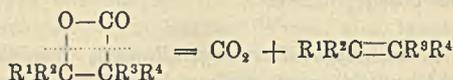
Roger Douris, *Einwirkung der gemischten Organomagnesiumderivate auf den dimeren Crotonaldehyd*. Vf. hat, die Verss. von DELÉPINE (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 535; C. 1910. I. 1495) wiederholend, auch die Homologen des Äthylmagnesiumjodids auf den dimeren Crotonaldehyd, $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2$, einwirken lassen und dabei in Übereinstimmung mit DELÉPINE festgestellt, daß bereits bei der Einw. von $1/4$ Mol. der Organomagnesiumverb. mehr als die Hälfte der zu erwartenden Alkoholmenge erhalten wird, daß also das zweite O-Atom des Dimeren mit der Organomagnesiumverb. nicht reagiert, vielmehr ätherartig gebunden ist. — Erhalten wurden folgende *sekundäre Alkohole u. deren Acetate*, $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2 = \text{C}_7\text{H}_{11}\text{O} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_3$, angenehm riechende Fl., Kp.₁₄ 107—109°, D.₄ 1,0144, D.₁₆ 1,0098; Acetat, $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_3$, Kp.₁₅ 109—112°, D.₄ 1,0243, D.₁₆ 1,0068. — $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2 = \text{C}_7\text{H}_{11}\text{O} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$, dickliche, schwach gelbliche, angenehm riechende Fl., Kp.₂₁ 125—130°, D.₄ 1,0004, D.₁₇ 0,9987; Acetat, $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_3$, Kp.₂₃ 129—130°, D.₄ 1,0168, D.₂₀ 0,9992. — $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2 = \text{C}_7\text{H}_{11}\text{O} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{C}_3\text{H}_7$ (iso), Kp.₂₂ 118—125°, D.₄ 1,0022, D.₁₇ 0,9770; Acetat, $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_3$, Kp.₁₃ 119—122°, D.₄ 0,9974, D.₁₇ 0,9827. — $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_2 = \text{C}_7\text{H}_{11}\text{O} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{C}_4\text{H}_9$ (iso), Kp.₁₃ 127—133°, D.₄ 0,9729, D.₁₈ 0,9619; Acetat, $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}_3$, Kp.₁₄ 130—132°, D.₄ 0,9818, D.₁₇ 0,9680. — $\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}_2 = \text{C}_7\text{H}_{11}\text{O} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{C}_5\text{H}_{11}$ (iso), Kp.₁₅ 144—150°, D.₄ 0,9678, D.₁₅ 0,9543; Acetat, $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}_3$, Kp.₁₃ 143—145°, D.₄ 0,9716, D.₁₇ 0,9592.

Der *sekundäre Alkohol*, $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2$, geht bei der Dest. unter gewöhnlichem Druck in den Oxy-KW-stoff, $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$ (s. u.), Kp. 168°, über, der einen stärkeren Geruch

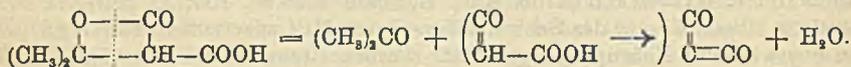
als der zugehörige Alkohol besitzt. — Läßt man auf 1 Mol. des dimeren Crotonaldehyds 2,5 Mol. CH_3MgJ einwirken, so erhält man ein Gemisch des obigen KW-stoffs und des sekundären Alkohols, welches durch Fraktionieren getrennt werden kann. *KW-stoff*, $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O} \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$, bewegliche Fl. von starkem Geruch u. brennendem, campher- und mentholartigem Geschmack, Kp._{18} 59—63°, D.^4_{20} 0,9200, D.^{25}_4 0,8983, indifferent gegen Essigsäureanhydrid + Na-Acetat. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 943—45. [17/11.* 1913.]) DÜSTERBEHN.

P. N. Baikow, *Über die Einwirkung des Calciums auf Aceton*. (Vorläufige Mitteilung.) 300 ccm wasserfreies Aceton (Kp. 54—54,25°) kondensierte sich beim Stehen mit 100 g Calciumspänen unter H-Entw. u. Orangegebfärbung hauptsächlich zu *Mesityloxyd*, $\text{CH}_3\text{COCH} : \text{C}(\text{CH}_3)_2$. (Chem.-Ztg. 37. 1455. 27/11. 1913. Chem. Lab. Univ. Sofia.) BLOCH.

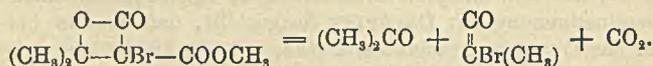
Erwin Ott, *Über die Ketonspaltung bei β -Lactonen und ihre Anwendung zur Synthese der Ketene*. Neben der von EINHORN beobachteten „Kohlensäurespaltung“ von β -Lactonen, bei der CO_2 und eine ungesättigte Verb. entstehen:



(vgl. STAUDINGER, OTT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2208; C. 1908. II. 296) hat STAUDINGER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1356; C. 1908. I. 1975) eine andere Aufspaltung von β -Lactonen beobachtet. Diese sogenannte „Ketonspaltung“ des Vierrings ist nun besonders typisch für eine Klasse von β -Lactonen, die sich von von dem Lacton der β -Oxyisopropylmalonsäure ableiten:

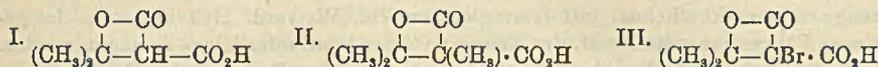


In gleicher Weise verhielten sich die α -bromierten und -methylierten Derivate der Lactonsäure und die entsprechenden Methyl ester. Das hierbei stets auftretende CO_2 entstammt nicht dem Lactonring, sondern der freien Carboxyl-, bzw. Estergruppe. So liefert α -Brom- β -oxyisopropylmalonlactonsäuremethyl ester neben Aceton Methylbromketen:



Der Methyl ester der α -Methyl- β -oxyisopropylmalonlactonsäure zeigt auffallend große Beständigkeit. Hiernach kann die Beständigkeit des β -Lactonringes durch Peralkylierung der ringbildenden Kohlenstoffatome außerordentlich gesteigert werden, wie dies für den γ -Lactonring schon bekannt ist. Das Methylbromketen zeigt die große Polymerisationsfähigkeit der Aldoketene. Die Additionsfähigkeit der Zwillingsdoppelbindung ist, wie zu erwarten war, durch den Eintritt des Halogenatoms noch weiter herabgesetzt worden, so daß das Keten sogar mit Anilin nicht mehr bei Zimmertemp. reagiert. Die eigenartige Kondensation von Malonsäure und Aceton unter B. eines β -Oxysäurelactons, statt der zu erwartenden ungesättigten Dicarbonsäure, ist in gleicher Weise mit monoalkylierten Malonsäuren durchführbar. Bei der Malonestersäure und der Cyanessigsäure versagte sie. Mithin ist auch das zweite Carboxyl, das sich scheinbar gar nicht an der Rk. beteiligt, zur Kondensation notwendig. Offenbar bildet die Malonsäure mit dem Essigsäureanhydrid zunächst ein gemischtes Malonessigsäureanhydrid, das leicht unter Abgabe von

Essigsäure in das betreffende Malonsäureanhydrid übergeht, so daß sich in Wirklichkeit Malonsäureanhydrid mit dem Aceton kondensiert. Das dabei zuerst entstehende β -Oxyisopropylmalonsäureanhydrid lagert sich dann in das beständigere β -Lacton um.



Experimenteller Teil. β -Oxyisopropylmalonlactonsäure (2-Methyl-3-methylsäurebutanolid-2,4) (I.). Aus Aceton, Malonsäure u. Essigsäureanhydrid oder besser aus Malonessigsäureanhydrid (s. unten) und Aceton. Krystalle aus Bzl. Zers. sich zwischen 92 und 98°. Liefert bei der Zers. neben CO_2 und nichtflüchtigen Prodd. Kohlenoxyd, Aceton und Essigsäure. Ließ sich bisher nicht verestern. Mit Methylalkohol und H_2SO_4 entsteht Malonsäureester und aus dem Ag-Salz mit Methyljodid der nachfolgend beschriebene Ester der α -Methyl- β -oxyisopropylmalonlactonsäure. — α -Methyl- β -oxyisopropylmalonlactonsäure (2,3-Dimethyl-3-methylsäurebutanolid-2,4), $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4$ (II.). Aus Methylmalonessigsäureanhydrid u. Aceton. Farblose, perlmutterglänzende Blättchen aus Ä. Zers. sich bei 110—113°. Pyramiden aus Essigester. Liefert beim Erhitzen Aceton, CO_2 und dickflüssige Prodd. Läßt sich nicht direkt verestern. — *Methylester*, $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$ (analog II.). Aus dem Ag-Salz der β -Oxyisopropylmalonlactonsäure mit Methyljodid. Krystalle aus PAe. F. 59,5°. Kp._{0.1} 71°. Kp._{723.4} 213° unter teilweiser Zers. Liefert bei der Zers. Dimethylketen und Aceton. — α -Brom- β -oxyisopropylmalonlactonsäure (2-Methyl-3-brom-3-methylsäurebutanolid-2,4), $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_4\text{Br}$ (III.). Aus β -Oxyisopropylmalonlactonsäure u. Brom. Weiße Nadeln aus Bzl. Zers. sich bei 87—92°. Liefert beim Erhitzen Aceton, CO_2 und HBr. — *Methylester*, $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_4\text{Br}$ (analog III.). Aus dem Ag-Salz und Methyljodid. Farblose Prismen aus Äther. F. 87°. — *Methylbromketen*, $\text{C}_8\text{H}_5\text{OBr} = (\text{CH}_3)\text{CBr}=\text{C}=\text{O}$. Aus vorstehendem Ester beim Erhitzen. Konnte nicht in reiner Form isoliert werden. Reagiert nicht mit Anilin. Polymerisiert sich sehr leicht zu einem polymeren *Methylbromketen*, $(\text{C}_8\text{H}_5\text{OBr})_x$. Gelbliches, durchsichtiges Harz. F. 60—70°. — *Malonessigsäureanhydrid*. Aus Malonsäure, Essigsäureanhydrid und H_2SO_4 . Wenig gefärbtes, äußerst hygroskopisches Öl. Entwickelt beim Erhitzen Kohlenoxyd. — *Dimethylmalonessigsäureanhydrid*. Analog gewonnen. Farbloses Öl. Liefert beim Erwärmen im Vakuum *Dimethylmalonsäureanhydrid*. In gleicher Weise entsteht *Diäthylmalonessigsäureanhydrid*. Fl. Ein Oxalessigsäureanhydrid konnte nicht erhalten werden. (LIEBIGS Ann. 401. 159—77. 13/11. [3/9.] 1913. Zürich. Chem. Inst. d. Techn. Hochschule.)

POSNER.

F. Bodroux, *Katalytische Esterifizierung einiger primärer Alkohole der Reihe $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$ in wässriger Lösung.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1079; C. 1913. I. 2023.) Die l. c. angegebene Arbeitsweise läßt sich auch zur Esterifizierung der Ameisen-, Essig- u. Propionsäure mit den ersten Gliedern der primären Alkohole $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$ anwenden. Die Ausbeute ist ausgezeichnet, wenn der Kp. des Esters unter 100° liegt. Wenn das Gemisch nicht destilliert, sondern am Rückflußkühler erhitzt wird, so ist die Grenze der Esterbildung rasch erreicht, so z. B. nach 3-stünd. Erhitzen eines Gemisches von 20 ccm Essigsäure, 20 ccm A. und 50 ccm 1%ig. H_2SO_4 mit 35,9%, eines Gemisches von 20 ccm Essigsäure, 40 ccm Isoamylalkohol und 50 ccm 5%ig. H_2SO_4 mit 52,5%, eines Gemisches von 25 ccm Propionsäure, 25 ccm Propylalkohol u. 50 ccm 5%ig. H_2SO_4 mit 58,3%. Bei gewöhnlicher Temp. wird diese Grenze erst nach sehr langer Zeit erreicht. Diese Esterifizierung bei gewöhnlicher Temp. kann dadurch erheblich beschleunigt werden, daß man sie sich in gesättigter Kochsalzlg., in welcher der Ester unl. ist, unter

zeitweiligem Umschütteln vollziehen läßt. So liefert ein Gemisch von 100 g A., 120 g Essigsäure, 250 g gesättigte wss. Kochsalzlg. und 20 g reiner H_2SO_4 Äthylacetat in einer Ausbeute von 80%. Die in W. wl. Ester erhält man auch in der Weise, daß man das Gemisch von organischer S. und A. mit der gleichen Gewichtsmenge reiner, käuflicher, mit dem gleichen Vol. W. verd. HCl versetzt. In gewissen Fällen kann die Darst. des Esters zu einer kontinuierlichen gemacht werden, wenn nämlich, wie dies bei den *Chloressigestern* der Fall ist, die D. des Esters >1 ist. Man zieht den gebildeten Ester von Zeit zu Zeit unten ab und ersetzt jedesmal das abgezogene Volumen durch ein Gemisch aus S. und Alkohol.

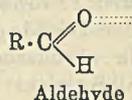
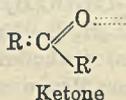
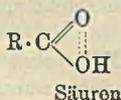
Benzoessäure-, Salicylsäure- und Zimtsäureester ließen sich bei gewöhnlicher Temp. nicht gewinnen, dagegen lieferte ein Gemisch aus gleichen Gewichtsmengen Phenylessigsäure, A. und käuflicher HCl *Phenylessigsäureäthylester* in guter Ausbeute. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 938—40. [17/11.* 1913.]) DÜSTERBEHN.

A. Hantzsch und E. Scharf, *Optische Studien über Carbonsäuren und Thiocarbonsäuren, ihre Salze und Ester*. Es wurden die aliphatischen Carbonsäuren und ihre einfachsten Substitutionsprodukte unter verschiedenen Bedingungen mit Hilfe der Absorptionsmethode im Ultraviolett systematisch untersucht und verglichen; hierdurch sind die *optischen Effekte der Dissoziation und Assoziation, der Lösungsmittel, der Salz- und Esterbildung, sowie der Homologie* bei diesen sehr durchlässigen Stoffen festgestellt worden. Ähnliches ist außer bei den *Fettsäuren*, bei den *Oxalsäurederivaten* und einigen *ungesättigten Monocarbonsäuren*, namentlich aber auch bei den viel stärker, bisweilen sogar selektiv absorbierenden *Thiocarbonsäuren* geschehen. Im Anschluß an letztere ist die Frage behandelt worden, ob zwischen *Thiolsäuren*, $R \cdot CO \cdot SH$, und *Thionsäuren*, $R \cdot CS \cdot OH$, bzw. ihren Salzen Isomerie oder nur Tautomerie besteht. Wegen der sehr schwachen Absorption der meisten Stoffe mußte auf deren Reinheit und auf die Reinheit der Lösungsmittel besondere Sorgfalt verwendet werden. Methyl- und Äthylalkohol wurden über Aluminiumamalgam entwässert und destilliert, bis beide in 10 mm Schichtdicke selbst im äußersten Ultraviolett noch völlig durchlässig waren. Fast ebenso durchlässig wurde der Amylalkohol nach öfterem Ausschütteln mit verd. H_2SO_4 und Trocknen über Pottasche erhalten, sowie Lg. nach stundenlangem Durchschütteln mit rauchender H_2SO_4 und dann mit HNO_3 , Waschen mit NaOH und Trocknen über Pottasche.

Die *Absorption* wurde bestimmt bei folgenden Fettsäuren und Derivaten derselben: *Orthoameisensäureäthylester*, *Ameisensäure* homogen, in W., 50%ig. A. u. abs. A., *Kaliumformiat* in W., *Ameisensäureäthylester* homogen und in Lg., Ä. u. A., *Essigsäure* homogen und in W., Lg., Methylalkohol, A. und Amylalkohol, *Kaliumacetat* in H_2O , *Essigsäureäthyl-* u. *-amylester* homogen, in Lg. u. Alkoholen, *n-Buttersäure* homogen u. in W., Lg. u. Alkoholen, *Kaliumbutyrat* in W., *Laurinsäure*, $C_{11}H_{23} \cdot CO_2H$, homogen und in A., *Ameisensäuremethylester* und *Essigsäureäthylester*, *Acetylchlorid* in Hexan, *Essigsäureanhydrid* in Ä., von Oxalsäurederivaten: die *Säure* selbst in W. und A., *Mono-* und *Dikaliumoxalat* in W., *Methyl-* und *Äthylester* homogen und in Lg. u. Alkoholen, von α -Crotonsäurederivaten, $CH_3 \cdot CH : CH \cdot COOR$: die *Crotonsäure* selbst in W., der *Äthylester* in A., die flüchtige und die nichtflüchtige β -*Chlorcrotonsäure* in W., und die *Äthoxycrotonsäure*, $CH_3 \cdot C(OC_2H_5) : CH \cdot CO_2H$, u. deren Na-Salz in A.; von Thiocarbonsäuren und Derivaten: *Äthylthiolkohlensäureäthylester* (*Thiolkohlensäureäthylester*), $C_2H_5O \cdot CO \cdot SC_2H_5$, in A., *Thionkohlensäureäthylester*, $(C_2H_5O)_2CS$, in A., die *Verb. $C_2H_5O \cdot C(SO)K$* in A. und W., und das Salz $+1HCl$ ($COS?$), *Thioessigsäure* (*Thioacetsäure*) und ihr K-Salz, *Thiolbenzoessäure*, $C_6H_5CO \cdot SH$, in W. und A., ihr K-Salz in A., das Hg-Salz in A., der *Methylester* in Ä., das *Thiobenzamid*, $C_6H_5 \cdot CS \cdot NH_2$,

sierung des Acetessigesters der Fall ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3570—88. 22/11. [22/10.] 1913.) BLOCH.

Jan Bielecki und Victor Henri, *Quantitative Untersuchungen über die Absorption ultravioletter Strahlen durch gesättigte und ungesättigte Ketone und Aldehyde der Fettreihe. IV.* (III. Mitteilung: Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2596; C. 1913. II. 1561.) Alle Autoren, die sich vor den Vff. mit der Absorption ultravioletter Strahlen durch carbonylhaltige Körper beschäftigt haben (BALY u. DESCH, KRULLA und RICE, STEWART und BALY, CRYMBLE, HANTZSCH etc.), haben die qualitative HARTLEYSche Untersuchungsmethode angewendet. An den Beispielen des Acetons und des Äthylacetessigesters wird gezeigt, daß diese qualitative Methode unvollständige und unrichtige Resultate ergibt. Richtige Durchlässigkeitskurven werden erhalten, wenn man die Absorption quantitativ bestimmt, insbesondere wenn man das äußerste ultraviolette Spektrum von $\lambda 2381$ ab mit berücksichtigt. Eingehend untersucht wurde die Absorption der ultravioletten Strahlen durch folgende Ketone u. Aldehyde: Aceton, Methyläthylketon, Methylbutylketon, Methylisobutylketon, Pinakolin, Methylhexylketon, Diäthylketon, Äthylpropylketon, Dipropylketon, Diacetyl, Acetonylacetone, Acetaldehyd, Propionaldehyd, Butyraldehyd, Acrolein, Allylacetone. Alle Ketone und Aldehyde der Fettreihe haben Absorptionskurven, die durch ein Absorptionsband in der Spektralgegend zwischen 2800 u. 2700 charakterisiert sind. Die Höhe des Maximums hängt von den Alkylen ab. Bei den einfachsten Aldehyden ist die Höhe des Bandes am geringsten. Sie steigt regelmäßig mit der Zahl der CH_2 -Gruppen. Die Äthylenbindung bewirkt bei den ungesättigten Ketonen u. Aldehyden eine um so stärkere Exaltation, je näher sie dem Carbonyl gelegen ist. Das Aceton besitzt für kürzere Wellenlängen rechts vom Maximum kein Minimum bis zu $\lambda 2144$; dagegen haben die Aldehyde und die komplizierteren Ketone ein Minimum, und die Absorptionskurve steigt dann um so höher, je komplizierter die Alkyle sind. Der Vergleich der Absorptionskurve der SS. mit derjenigen der Ketone und Aldehyde führt zu dem Schluß, daß das Sauerstoffatom im Carbonyl freie Nebenvalenzen hat, während im Carboxyl die Nebenvalenzen der O-Atome miteinander verbunden sind:



Die Absorptionskurve des Acetons verläuft parallel zu derjenigen der Essigsäure, kann also aus der Verschiebung nach Rot um 700 Angström und aus der 5-fachen Verringerung der Absorptionskurve der Essigsäure entstanden gedacht werden. Im Diacetyl neutralisieren sich die Nebenvalenzen der O-Atome der beiden Carbonyle gegenseitig, so daß die Absorptionskurve nur wenig über derjenigen der Monoketone liegt. Im Acetonylacetone dagegen findet eine Multiplikationswrkg. der beiden Carbonyle aufeinander statt. Vff. ziehen aus ihren Unterss. das allgemeine Resultat, daß die Absorptionskurven der Aldehyde und Ketone in einzelne „elementare Absorptionskurven“ zerlegt werden können. Bei den Aldehyden kann eine Zerlegung in zwei elementare Kurven stattfinden, deren eine dem Carbonyl, die andere dem Alkyl entspricht. Bei den Ketonen müssen drei elementare Kurven angenommen werden: dieselbe Elementarkurve des Carbonyls u. zwei den Alkylen entsprechende Kurven. Die Zerlegung einer Absorptionskurve in Elementarkurven ergibt sich auch aus photographischen Unterss. (vgl. HENRI, WURMSER, C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 230; C. 1913. I. 939). Bei der Absorption der Strahlen verschiedener Wellenlängen kommen also die Elektronen bald der einen, bald der

anderen Atomgruppe in Betracht; die Absorption wird nur durch einen Teil der ganzen Molekel bewirkt, und dieser Teil ändert sich mit der Wellenlänge. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3627—49. 22/11. [August] 1913. Paris. Sorbonne.) BUGGE.

Victor Henri, *Bemerkungen über die Absorption ultravioletter Strahlen durch Fettsäuren, deren Salze und Ester.* (Vgl. vorstehendes Referat.) Zu der Arbeit von HANTZSCH und SCHARF (vergl. S. 126) bemerkt der Vf., daß die von HANTZSCH und seinen Schülern angewandte Methode zwar erlaubt, die Absorption verschiedener Körper untereinander zu vergleichen, aber keine Möglichkeit gibt, eine Berechnung der Absorptionskonstanten und damit eine Vorausberechnung der Absorption eines gegebenen Körpers auszuführen. Mit HANTZSCH stimmt Vf. darin überein, daß größte Sorgfalt auf die Reinigung der zu untersuchenden Substanzen verwendet werden muß. In dieser Hinsicht ließen unter den vom Vf. untersuchten Körpern die *n-Buttersäure*, die *Valeriansäure* und deren Ester zu wünschen übrig. Für die *Essigsäure* und *Ameisensäure* erhielt Vf. die gleichen Resultate wie HANTZSCH; nur erstrecken sich seine Bestst. weiter ins Ultraviolette (bis zu $1/\lambda = 4664$), als die von HANTZSCH (bis zu $1/\lambda = 4300$). Beim Vergleich der Ameisen- und Essigsäure mit deren *Na-Salzen* gelangen beide Beobachter ebenfalls zu gleichen Ergebnissen: die Na-Salze absorbieren bei der Ameisensäure ca. 3-mal u. bei der Essigsäure ca. 2,5-mal weniger als die SS. selbst (wenn man, wie es am richtigsten ist, das Verhältnis der Absorptionskonstanten nimmt). Ebenso stimmen die Kurven für den Vergleich der Absorption der Essigsäure mit derjenigen des isomeren *Methylformiats* bei beiden Beobachtern überein. Ob für isomere Ester die Absorption verschieden (HENRI) oder gleich (HANTZSCH) ist, kann noch nicht mit Sicherheit entschieden werden. Ebenso bedarf noch die Frage, ob die alkoholischen Lsgg. mehr absorbieren als die wss., oder ob die Absorption in beiden Fällen identisch ist, der Nachprüfung. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3650—53. 22/11. [22/10.] 1913.) BUGGE.

Harold Hartley, Julien Drugman, Charles Archibald Vlieland und Robert Bourdillon, *Die neutralen und sauren Kaliumoxalate.* In dem Gleichgewicht des Systems *Kaliumhydroxyd-Oxalsäure-Wasser* (KOPPEL, CAHN, Ztschr. f. anorg. Ch. 60. 53; C. 1908. II. 1501) erhält man bei 25° als feste Phase für folgende Werte von [äquivalenter Konz. der S./ (äq. Konz. der S. + äq. Konz. der Base)]: 0,996, $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O + KH_3(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$; 0,657, $KH_3(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O + KHC_2O_4$; 0,518, $KHC_2O_4 + 2K_2C_2O_4 \cdot H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$; 0,507, $2K_2C_2O_4 \cdot H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O + K_2C_2O_4 \cdot H_2O$. — $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$, monokline Tafeln aus W., aus saurer Lsg. verzwillingt; Löslichkeit in g $K_2C_2O_4$ in 100 g wss. Lsg. bei 0,02° 20,33, 5,05° 21,78, 9,84° 23,08, 20,05° 25,85, 25,15° 27,37, 29,98° 28,36; ein von KOPPEL und CAHN vermutetes neues Hydrat konnte nicht erhalten werden. — $2KHC_2O_4 \cdot H_2O$ wird unterhalb 5° aus wss. Lsg. erhalten; durch mkr. Unters. wurde der Umwandlungspunkt für $2KHC_2O_4 \cdot H_2O \rightleftharpoons KHC_2O_4$ bei ca. 6,4° gefunden. — $2K_2C_2O_4 \cdot H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, rhombische (a : b : c = 0,5370 : 1 : 0,3555) Prismen. (Journ. Chem. Soc. London 103. 1747—51. Oktober 1913. Oxford Balliol College und Trinity College. Phys.-Chem. Lab. Univ. Museum. Mineral. Lab.) FRANZ.

Jocelyn Field Thorpe und Arthur Samuel Wood, *Die Chemie der Glutaconsäuren.* Teil X. *Die Alkylierung der Ester.* (Teil IX.: Journ. Chem. Soc. London 103. 1579; C. 1913. II. 1748). Aus den bisherigen Unters. folgt, daß Na-Derivate und damit auch Alkylderivate von Glutaconsäureestern nur aus den labilen Formen erhalten werden; die B. eines Na-Derivates aus einem normalen Ester hängt daher davon ab, ob dieser unter den gewählten Bedingungen in die labile Form über-

geht. Die schrittweise Methylierung des Glutaconsäureesters führt nun nacheinander zu α -Methyl-, α,γ -Dimethyl- und α,α,γ -Trimethylglutaconsäureester, so daß das bewegliche H bei der B. des Na-Derivates aus einem normalen Monoalkylglutaconsäureester möglichst weit von der schon vorhandenen Alkylgruppe fortwandert. Hiermit steht anscheinend die B. des α,α -Dimethylglutaconsäureesters nach BLAISE (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 29. 1015; C. 1903. II. 1315) im Widerspruch; diese Abweichung läßt sich aber damit erklären, daß überschüssiges Natriumäthylat, das schon bei Anwendung von 1 Mol. wegen der unvollständigen B. des Na-Derivates vorhanden ist, den Übergang des labilen Esters in die normale Form verhindert; der labile Ester bildet dann wieder ein Na-Derivat und wird zum zweiten Male an der gleichen Stelle methyliert. In dem β -Methylglutaconsäureester ist die Beweglichkeit des H sehr gehemmt; es zeigt sich hier, daß der normale Ester unter Bedingungen, die eine vollständige Methylierung des labilen zum α,β -Derivat zulassen, unangegriffen bleibt und erst bei 120° (FEIST, BEYER, LIEBIGS Ann. 345. 123; C. 1906. I. 1333) substituiert wird; analog erhält man α,β,γ -Trimethylglutaconsäureester aus den beiden α,β -Dimethylderivaten; die Einw. von CH_3J und überschüssigem Natriumäthylat auf β -Methylglutaconsäureester führt aber wieder zu α,α,β -Trimethylglutaconsäureester. Beim α -Carbäthoxy- β -phenyl- α -methylglutaconsäureester liefert selbst die labile Form kein Na-Derivat mehr, da hier die Beweglichkeit des H aufgehoben ist.

Experimentelles. *Natriumglutaconsäureäthylester*, $\text{Na}\cdot\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_4$, gelber, kristallinischer Nd. aus A. + Ä. — *α -Methylglutaconsäureäthylester*, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4$, aus Natriumglutaconsäureäthylester, in Ä. suspendiert, beim Schütteln mit CH_3J , $\text{Kp.}_{75.4}$ 244°. — *α,γ -Dimethylglutaconsäureäthylester*, $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_4 = \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{CH}_3)(-)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{CH}_3)(-)\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, aus α -Methylglutaconsäureäthylester bei dreimaliger Einw. äquivalenter Mengen $\text{NaO}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ und CH_3J in A. bei 12–14°, Öl, Kp._{80} 179°. Der früher (Journ. Chem. Soc. London 99. 2203; C. 1912. I. 656) beschriebene Äthylester ist der *α,γ -Dimethylglutaconsäuremethyläthylester*. — Beim Schütteln von 18,6 g Glutaconsäureäthylester mit $\text{NaO}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ (5,6 g Na) in 65 g A. und überschüssigem CH_3J erhält man einen Ester $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_4$, Kp._{50} 163°, der bei der Hydrolyse *cis- α,α -Dimethylglutaconsäure*, F. 135°, und etwas *trans- α,α -Dimethylglutaconsäure*, F. 172°, liefert. — *α,β -Dimethylglutaconsäureäthylester*, $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_4 = \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{CH}_3)(-)\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}(-)\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, aus 20 g labilem β -Methylglutaconsäureäthylester beim Schütteln mit $\text{NaO}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ (2,3 g Na) in A. und CH_3J , Fl., Kp._{76} 176°; bei Anwendung von 5,6 g Na entsteht *cis- α,α,β -Trimethylglutaconsäureäthylester*, $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_4 = \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, Fl., Kp._{45} 164°, der bei der Hydrolyse mit verd. HCl *cis- α,α,β -Trimethylglutaconsäureanhydrid*, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3$, F. 107°, liefert. Der früher (Journ. Chem. Soc. London 71. 1183; C. 98. I. 248) beschriebene Ester ist der *trans- α,α,β -Trimethylglutaconsäureäthylester* (vgl. auch Journ. Chem. Soc. London 101. 1740; C. 1912. II. 1904). — Der *trans- α,β -Dimethylglutaconsäureester* bleibt unter gleichen Bedingungen unverändert und wird erst bei 120° methyliert (vgl. FEIST, BEYER, LIEBIGS Ann. 345. 123; C. 1906. I. 1333). — *α,β,γ -Trimethylglutaconsäureäthylester*, $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_4 = \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{CH}_3)(-)\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{C}(\text{CH}_3)(-)\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, aus 21,4 g labilem α,β -Dimethylglutaconsäureäthylester, $\text{NaO}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ (2,3 g Na) in A. und CH_3J unter Kühlung mit W. in 3 Stdn., Öl, Kp._{50} 164°; der normale Ester wird erst in 5 Stdn. bei 120° methyliert. (Journ. Chem. Soc. London 103. 1752–59. Oktober 1913. Sheffield. Univ. The Sorby Research Lab.)

FRANZ.

Georg Roeder, *Eisencyanwasserstoffsäure Salze von Betainen*. Vf. hat gefunden, daß *Betaine* sowohl mit *Ferro-* wie mit *Ferricyanwasserstoffsäure* in nicht zu sehr verd. wss. Lsgg. wl. Salze bilden. Untersucht wurden Trimethylglykokoll, Pyridinbetain und Trigonellin (das Methylbetain der Nicotinsäure). Es scheint eine

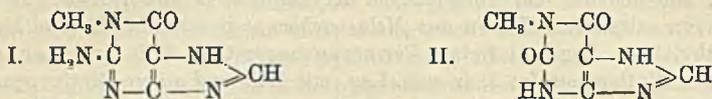
allgemeine Eigenschaft der Betaine vorzuliegen, die für deren Reindarst. aus natürlichen Pflanzensäften verwertet werden kann. — Man erhält die genannten eisen-cyanwasserstoffsäuren Salze durch Vermischen konz. wss. Lsgg. der salzsauren Betaine mit konz. Lsgg. von Ferro- und Ferricyankalium. Die meisten dieser Salze sind kanariengelb, Betainferrocyanid dagegen weiß, und das Ferrocyanid des Trigonellins rot; sie sind zwl. in W., noch weniger in Alkoholen; meist sind die Ferri-verb. etwas löslicher als die entsprechenden Ferroverb. Beim Kochen mit W. erfolgt Zers. unter Entw. von Blausäure und bei den Ferricyaniden Dunkelfärbung der Lsg., bei den Ferrocyaniden Abscheidung graugrüner Ndd. Durch Waschen mit Methylalkohol und Ä. ändert sich die Zus. der Salze.

Betainferrocyanid, $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{H}_4 \cdot 4\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N} + 2\text{H}_2\text{O}$; weißes Pulver mit grünlichem Stich, aus W. quadratische Formen mit gezackten Rändern. — *Betainferricyanid*, $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{H}_3 \cdot 3\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N} + 2\text{H}_2\text{O}$; kanariengelbe Blätter mit gezackten Rändern; Rhomboeder bei vorsichtigem Krystallisieren aus W. — Für die Gewinnung von salzsaurem Betain aus Melasseschlempe beschreibt Vf. drei Methoden: 1. in methylalkoh. Lsg. mit freiem Ferrocyanwasserstoff; 2. in wss. Lsg. mit HCl und gelbem Blutlaugensalz; 3. in wss. Lsg. mit HCl und rotem Blutlaugensalz. In allen Fällen betragen die Ausbeuten an salzsaurem Betain 10% der Schlempe und mehr. — Ferro- und Ferricyanid des *Pyridinbetains* bilden gelbe Nadeln, bezw. Prismen. — Die Ferroverb. des *Trigonellins* besteht aus roten, schräg abgeschnittenen Prismen, das Ferricyanid dieses Alkaloids aus gelben Prismen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3724—27. 6/12. [1/11.] 1913. Berlin. Pharmaz. Inst. d. Univ.) JOST.

Ph. de Vilmorin und F. Levallois, *Über die Hydrolyse der Lävulosane und ihre Anwendung bei der Pflanzenanalyse*. (II. u. III.) (Vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 684; C. 1913. II. 717.) Die Hydrolyse des *Inulins* führt je nach der Natur der als Katalysator benutzten Säure und den Arbeitsbedingungen zu wechselnden Resultaten. So liefert die am günstigsten arbeitende Sulfosalicylsäure 86—92% der zu erwartenden Menge an Invertzucker. Daß bei der Hydrolyse des Inulins niemals die theoretische Menge an Invertzucker, sondern nur ein Maximum an diesem erhalten wurde, konnte seinen Grund in einer unvollständigen Hydrolyse, in der B. eines nicht reduzierenden, dextrinartigen Nebenprod. oder einer teilweisen Zerstörung des bereits gebildeten Invertzuckers haben. Bei einer eingehenden Prüfung dieser Fragen kamen Vf. zu dem Schlusse, daß die Hydrolyse des Inulins keine vollst. ist und zum Stillstand kommt, wenn 90,5—91% der nach der Theorie zu erwartenden Menge an reduzierenden Zuckern gebildet worden sind. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 1060—63. 1063—68. 5/12. 1913. Verrièrès-le-Buisson. Lab. von VILMORIN, ANDRIEUX & Co.) DÜSTERBEHN.

Wilhelm Traube und Harold W. Dudley, *Über die Methylierung des Guanins und über neue Synthesen des Paraxanthins, Heteroxanthins und 1-Methylxanthins*. Während die direkte Alkylierung des Guanins in alkal. Lsg. mit Hilfe von Alkyljodiden sehr mangelhaft verläuft, werden bei der Verwendung von CH_3Cl an Stelle des Jodids einigermäßen befriedigende Resultate erhalten. Als Reaktionsprodd. werden hierbei 7-Methylguanin und 1,7-Dimethylguanin gewonnen. Zum 1-Methylguanin (I.) gelangt man, wenn man das 2,4,5-Triamino-6-oxypyrimidin mittels verd. Ameisensäure in das Formylderivat überführt, dieses mittels Dimethylsulfat methyliert u. dem erhaltenen Formyl-1-methyl-2,4,5-triamino-6-oxypyrimidin durch Kochen mit konz. Ameisensäure W. entzieht. Das 1-Methylguanin wird durch salpetrige S. in das bekannte 1-Methylxanthin (II.) übergeführt und liefert in alkal. Lsg. mit CH_3Cl das 1,7-Dimethylguanin. Letzteres gibt mit CH_3J ein Jodmethylat, das auch aus 1-Methylguanin mit 2 Mol.-Gew. NaOH u. überschüssigem CH_3J erhalten

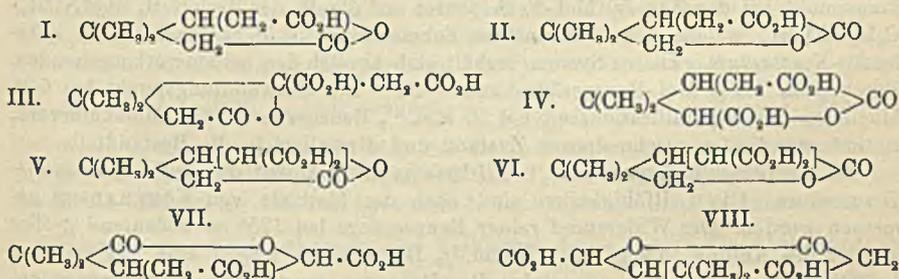
wird. Bei der Einw. von salpetriger S. geht das 1,7-Dimethylguanin in *Paraxanthin*, und das 7-Methylguanin in *Heteroxanthin* über, so daß auch für diese methylierten Xanthine der Aufbau aus der Cyanessigsäure durchgeführt ist. Das 1,7-Dimethylguanin gibt eine Ag-Verb. In dieser wird bei der Einw. von CH_3J das Silber gegen Methyl ausgetauscht; das so gebildete Trimethylguanin, bei dem die Stellung des dritten Methyls nicht festgestellt ist, verbindet sich aber gleich mit einem weiteren Mol. CH_3J zum *Trimethylguaninjodmethylat*. Verss., durch Erhitzen des entsprechenden Chlormethylats ein Trimethylguanin darzustellen, hatten nicht den gewünschten Erfolg. Die Jod- und Chlormethylate des 1,7-Dimethylguanins, sowie die des Trimethylguanins unterscheiden sich von dem Guanin und seinen einfachen Methylderivaten dadurch, daß sie beim Abdampfen mit rauchender HNO_3 nicht einen gelben, sondern einen farblosen Rückstand hinterlassen, der beim Betupfen mit KOH seine Farbe nicht ändert.



Der Vf. teilt einige Verbesserungen an den Darstellungsverf. des *Guanins* (vgl. TRAUBE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 1371; C. 1900. I. 1272) mit. 1. Das *2,4-Diamino-6-oxypyrimidin* wird durch ca. $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen von Cyanessigester in absol. A. mit freiem Guanidin in Ggw. von Na-Äthylat erhalten. Die alkoh. Lsg. des freien Guanidins wird aus den alkoh. Lsgg. des salzsauren, bezw. rhodanwasserstoffsauren Guanidins mittels Na gewonnen. Das in letzteren Falle in Lsg. bleibende Natriumrhodanat übt auf die Umsetzung mit Na-Cyanessigester keinen Einfluß aus. 2. Die Einführung der Isonitrosogruppe in das 2,4-Diaminooxyrimidin erfolgt zweckmäßig durch Eintragen des schwefelsauren Salzes der Base in eine auf 80–90° erwärmte Lsg. von NaNO_2 . 3. Das *2,4,5-Triamino-6-oxypyrimidin* wird durch Eintragen der Isonitrosoverb. in eine bestimmte Menge 10%ig., gelber Schwefelammoniumlsg. dargestellt, die man zum Sieden erhitzt. — Leitet man in eine 65 bis 70° warme Lsg. von Guanin in wss.-alkoh. NaOH CH_3Cl unter Druck ein, so erhält man *7-Methylguanin*, $\text{C}_6\text{H}_7\text{ON}_5$, und *1,7-Dimethylguanin*, von denen das letztere beim Abkühlen der Lsg. auskristallisiert, das erstere aus den Mutterlaugen durch Einleiten von CO_2 gewonnen wird. — *Heteroxanthin*, $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3\text{N}_4$. Aus 7-Methylguanin in verd. H_2SO_4 mittels NaNO_2 bei 80–90°. — *Formylverb. des 2,4,5-Triamino-6-oxypyrimidins*, $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_5$. Beim Kochen des Triaminooxyrimidins (bezw. des schwefelsauren Salzes + Na-Acetat) mit Ameisensäure (D. 1,2). Blättchen mit 1 Mol. W. aus W., verkohlt beim Erhitzen; zl. in k. W.; fast unl. in absol. A.; äußerst ll. in verd. HCl ; sl. in verd. NaOH . Ist an der Luft beständig; reduziert ammoniakal. Ag-Lsg. Zers. sich beim Kochen mit NaOH unter B. von NH_3 . — H_2SO_4 -Salz. Krystalle; wl. — *Na-Salz*. Nadeln; gibt beim Erhitzen auf 300° Guanin neben Zersetzungsprodd. — *Formyl-1-methyl-2,4,5-triamino-6-oxypyrimidin*, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_5$. Aus der Formylverb. in NaOH mittels Dimethylsulfat. Nadeln mit 1 Mol. W. aus W., l. in W., swl. in A.; geht beim Erhitzen auf 290–295° in 1-Methylguanin über. Gibt beim Eindampfen mit konz. HNO_3 einen purpurfarbenen Fleck. Mit AgNO_3 entsteht ein amorpher Nd. Erwärmt man nach dem Hinzufügen eines Tropfens NH_3 , so wird die Ag-Verb. reduziert. — *1-Methylguanin* (I). Beim Kochen der Formylmethylverb. mit Ameisensäure (D. 1,2). Keilförmige Krystalle aus W., Platten aus 50%ig. Essigsäure; verkohlt bei höherer Temp.; wl. in W.; unl. in A., Ä., Chlf. ; wl. in verd. NH_3 ; zl. in NaOH . — *Na-Salz*. Blättchen. — *HCl-Salz*. Tafeln; wird, ebenso wie die anderen Salze, durch W. zers. — H_2SO_4 -Salz. Tafeln. — *Nitrat*. Prismen. — *AgNO}_3-Doppelsalz.*

Nadeln. — *PtCl₄-Salz*. Nadeln aus verd. HCl. — *1-Methylxanthin* (II). Aus 1-Methylguanin in verd. H₂SO₄ mittels NaNO₂ bei 80°. — *1,7-Dimethylguanin*, C₇H₉ON₅. Aus 1-Methylguanin in wss. NaOH + A. mittels CH₃Cl bei 60—70°. Sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen in Nadeln. — *Paraxanthin*, C₇H₉O₃N₄. Aus 1,7-Dimethylguanin in verd. H₂SO₄ mittels NaNO₂ bei 90°. — *1,7-Dimethylguaninmethyljodid*. Beim Erhitzen von 1-Methylguanin mit NaOH (2 Mol.) und CH₃J (etwas über 3 Mol.) im Rohr auf 65—70°. Tafeln aus W., Nadeln aus A., F. 330 bis 333°; zers. sich einige Grad oberhalb des F., ll. in W., swl. in A. — *1,7-Dimethylguaninmethylchlorid*, C₇H₉ON₅·CH₃Cl. Tafeln mit 1 Mol. W. aus W., F. 297 bis 300°. — *Trimethylguaninmethyljodid*. Aus dem Ag-Salz des 1,7-Dimethylguanins, das man durch Fällen einer wss. Lsg. der Base mit wenig NH₃ u. AgNO₃, Lösen der erhaltenen Ndd. in NH₃ und Wegkochen des NH₃ erhält, beim Erhitzen mit CH₃J im Rohr auf 100°. Nadeln aus W., F. 295—300° (Zers.). — *Trimethylguaninmethylchlorid*, C₉H₁₁ON₅·CH₃Cl. Krystallwasserhaltige Nadeln aus W., F. 267—271°; sl. in W., ll. in A. Bei längerem Erhitzen auf den F. entsteht eine bernstein-ähnliche Substanz. Diese gibt beim Abdampfen mit konz. HNO₃ einen schwach gelben Fleck, der mit KOH eine flüchtige, violette Farbe annimmt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3339—52. 6/12. [14/11.] 1913. Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

William Henry Perkin jun. und Jocelyn Field Thorpe, *Notiz über die Konstitution einiger Lactone, die bei der Sprengung des gem.-Dimethylcyclopropanringes entstehen*. Die beim Abbau des Dicarbäthoxydimethylcyclopropanmalonsäure-äthylesters (Journ. Chem. Soc. London 79. 764; C. 1901. II. 109) erhaltenen A-Oxydimethylbutantricarbonsäurelacton und A-Oxydimethylbutandicarbonsäurelacton liefern mit HJ bei 170° in 4 Stdn. β,β-Dimethyladipinsäure, C₈H₁₄O₄, Krystalle aus Chlf. + PAe., F. 86—87°; das A-Dicarbonsäurelacton muß daher die Formel I, die B-Verb., die, wie auch das B-Tricarbonsäurelacton, nicht glatt reduziert werden konnte, die Formel II. haben. Für die beiden Tricarbonsäurelactone kommen jedoch neben den früher vorgeschlagenen Formeln III. (A.) und IV. (B) noch die Formeln V. (A) und VI. (B) in Frage, die die leichte Abspaltung von CO₂ gut erklären.



Die Formel IV. hat v. BAEYER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29. 2792; C. 97. I. 96) und kürzlich auch ASCHAN (LIEBIGS Ann. 398. 299; C. 1913. II. 678) dem Reduktionsprod. der Ketoisocamphoronsäure zugeschrieben; die so erhaltene *Lactondicarbonsäure* muß aber unter Berücksichtigung der TIEMANN'schen Formel der Isocamphoronsäure (vgl. PERKIN, Journ. Chem. Soc. London 81. 246; C. 1902. I. 810) die Formel VII. oder VIII. haben, von denen VIII. zu bevorzugen ist, weil sie die B. von Ameisen-, Bernstein- und Isobuttersäure bei der Kalischmelze erklärt, die nach VII. zu asymm. Dimethylbernstein- oder Trimethylbernsteinsäure führen sollte. (Journ. Chem. Soc. London 103. 1760—62. Oktober 1913. Oxford. Univ. Sheffield. Univ.)

FRANZ.

A. Baskow, *Die elektrische Leitfähigkeit und die Zustandsdiagramme der Systeme aus Benzoesäure, Anilin und den Toluidinen*. Nach den Unterss. von D. KONOWALOW (Ann. der Physik [3] 49. 733) und PATTEN (Journ. of Physical Chem. 6. 554; C. 1913. I. 216) zeigen die Kurven der elektrischen Leitfähigkeit von organischen Basen in Eisessig Maxima derselben auf, wobei diese Maxima sich mit steigender S.-Konzentration verschieben. Nach KONOWALOW besitzen die Kurven der Wärmetönungen und der spezifischen Wärmen gleichfalls Maxima, was auf das Vorhandensein von Verb.: $A + 6K$, $A + 3K$, $A + 2K$ (A Mol. Base, K Mol. S. bedeuten) hindeutet. PATTEN konnte die von KONOWALOW beobachteten Maxima der Leitfähigkeit im System Eg.-Anilin nicht realisieren, was er darauf zurückführt, daß die Rk. zwischen den genannten Stoffen nur langsam verläuft, und von KONOWALOW die Leitfähigkeit vor der Erreichung des Gleichgewichtszustandes gemessen worden ist. PATTEN konnte gleichfalls bei diesem System das Vorhandensein von Wendepunkten nicht beobachten. Um die hier vorliegenden Verhältnisse aufzuklären, hat Vf. eine Reihe systematischer Unterss. der elektrischen Leitfähigkeit an Systemen aus *Benzoesäure, Anilin und Toluidinen* ausgeführt und zwecks Ermittlung der sich hier bildenden Verb. auch die Schmelzdiagramme aufgenommen. Da beim Vermischen der Komponenten bei Zimmertemp. feste Stoffe entstehen, so wurde die elektrische Leitfähigkeit bei Temp. von 75° , 100° u. 125° gemessen, d. h. an geschmolzenen organischen Stoffen.

I. *Schmelzdiagramme*. 1. *Anilin, $C_6H_5 \cdot NH_2$ - Benzoesäure, $C_6H_5 \cdot COOH$* . Die Zugabe von Benzoesäure zu Anilin erniedrigt den F. des letzteren nur wenig. Eutektikum bei $2,5\%$ S. und -9° . Von hier aus steigt die Kurve, ohne durch ein Maximum zu gehen, bei 56° liegt ein Umwandlungspunkt. Das Maximum der Krystallisationsdauer bei 56° (50 Mol.-% Benzoesäure) deutet auf die Existenz unterhalb 56° der Verb. $C_6H_5 \cdot NH_2 \cdot C_6H_5 \cdot COOH$. In geschmolzenem Zustande ist die Verb. teilweise in Anilin und Benzoesäure dissoziiert. 2. *p-Toluidin, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ - Benzoesäure*. Durch Zugabe von Benzoesäure zu p-Toluidin sinkt der F. des letzteren bis zum Eutektikum (30 Mol.-% Benzoesäure und $29,0^{\circ}$). Im weiteren Verlauf der Kurve wird ein Maximum nicht beobachtet, nur ein Umwandlungspunkt bei $52,5^{\circ}$. Das Maximum der Krystallisationszeit beim Umwandlungspunkt bei der Zus. 50 Mol.-% S. deutet auf die B. der Verb. $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot C_6H_5 \cdot COOH$, welche sich auch aus der Schmelze bei $52,5^{\circ}$ ausscheidet. 3. *o-Toluidin-Benzoesäure*. Dieses System verhält sich ähnlich den beiden vorhergehenden. Eutektikum bei 5 Mol.-Benzoesäure und -32° . Ein Umwandlungspunkt bei $6,8^{\circ}$. Maximum der Krystallisationszeit bei 50 Mol.-% Benzoesäure. Die Molekularverb. ist unbeständig im geschmolzenen Zustand und dissoziiert in die Bestandteile.

II. *Leitfähigkeitsdiagramme*. 1. *Elektrische Leitfähigkeit des Systems Anilin + Benzoesäure*. Die Leitfähigkeiten sind nach der Methode von KOHLRAUSCH gemessen worden. Der Widerstand reiner Benzoesäure bei 125° ist bedeutend größer als der des Anilins. Lsgg. mit 18 Mol.-% Benzoesäure zeigen eine gut meßbare Leitfähigkeit. Hier seien nur einige Resultate des spezifischen Widerstandes angegeben: 34 Mol.-% Benzoesäure; Temp. 75° ; $270,4 \text{ Ohm} \times 10^{-3}$; Temp. 100° ; $371,6 \text{ Ohm} \times 10^{-3}$; Temp. 125° ; $501,4 \text{ Ohm} \times 10^{-3}$. 52 Mol.-% Benzoesäure; Temp. 75° ; $164,8 \text{ Ohm} \times 10^{-3}$; Temp. 100° ; $287,8 \text{ Ohm} \times 10^{-3}$; Temp. 125° ; $405,0 \text{ Ohm} \times 10^{-3}$. Die Kurven der Leitfähigkeit zeigen ein Minimum des Widerstandes bei 50 Mol.-% S. Der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit ist negativ im Gegensatz zu den meisten geschmolzenen anorganischen und organischen salzartigen Elektrolyten, deren Leitfähigkeit mit zunehmender Temp. zunimmt. Die Kurve der Leitfähigkeit kann bei 75° nur bis 52 Mol.-% S. verfolgt werden, da bei größerer Konzentration sich Benzoesäure abscheidet. 2. *Elektrische Leitfähigkeit des Systems p-Toluidin, $p-CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ - Benzoesäure*. Der spezifische Wider-

stand des p-Toluidins wurde zu annähernd 16000000 Ohm gefunden. Durch die Zugabe von Benzoesäure wird die Leitfähigkeit erhöht, und bei 25 Mol.-% S. ist dieselbe größer als die der entsprechenden Lsg. von Benzoesäure in Anilin. Die Leitfähigkeit läßt sich nur bis zum Gehalt von 62 Mol.-% S. verfolgen, wo die Krystallisation der S. eintritt; bei 100° tritt die Ausscheidung bei 75 Mol.-% S. ein. Der Temperaturkoeffizient ist hier gleichfalls negativ. Das Maximum der Leitfähigkeit ist hier wie bei den Messungen von KONOWALOW und PATTEN nach der Seite der größeren S.-Konzentration verschoben. Bei 75° liegt das Maximum bei 60 Mol.-% S. Bei 100° liegt das Maximum bei 56 Mol.-% S. und bei 125° bei 53 Mol.-% S. Das Maximum verschiebt sich mit der Temp. zu 50 Mol.-% S., also der Zus. der Molekularverb. Verss., um die Leitfähigkeit dieses Systems bei noch höherer Temp. zu bestimmen, scheiterten aus dem Grunde, weil z. B. bei 156° die Leitfähigkeit mit der Zeit zunimmt und größer wie bei 125° wird.

Dieses Ergebnis wird darauf zurückgeführt, daß Benzoesäure mit p-Toluidin unter B. von *Benzoylparatoluidin* reagiert. Vf. untersucht die *Geschwindigkeit der B. des Anilids und p-Toluidins* bei 100 u. 125° (durch Titration der freien Benzoesäure) und findet, daß die B. des Anilids so langsam erfolgt, daß sie auf die Resultate der Leitfähigkeitsmessungen kaum von Einfluß sein kann, desgleichen die B. des p-Toluidins, welche erst bei noch höherer Temp. schneller erfolgt. Die Temperaturkoeffizienten dieses Systems sind beinahe (bei 60 Mol.-% S.) doppelt so groß, wie diejenigen im System Benzoesäure-Anilin, was auf die B. von Komplexen zwischen Benzoesäure und benzoesaurem p-Toluidin deutet. 3. *Elektrische Leitfähigkeit des Systems o-Toluidin-Benzoesäure*. Bei 75 und 100° ist ein Maximum der Leitfähigkeit bei 50 Mol.-% Benzoesäure. Bei 125° konnten die Messungen der Zers. wegen nicht ausgeführt werden. Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit gleichfalls negativ. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 1604—33. 16/10. [Mai.] 1913. St. Petersburg. Elektrotechn. Inst. Chem. Lab.) FISCHEK.

A. Wassiljew, *Zur Kenntnis der binären Eutektica zwischen Diphenylamin, Paranitroanisol und Urethan*. Unter Zugrundelegung der experimentellen Angaben von PUSCHIN und GREBENSCHTSCHIKOW (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 741; C. 1913. II. 1138) für die Eutektica der Systeme 1. *Diphenylamin-Paranitroanisol*, 2. *Diphenylamin-Urethan*, 3. *Paranitroanisol-Urethan* berechnet Vf. die hier vorkommenden Eutektica nach der Methode von FLAVITZKI (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 37. 862; C. 1906. I. 313), wonach $\frac{n_0 M_0 T_0}{n_1 M_1 T_1} = \frac{q}{p}$ ist. $\frac{q}{p} = 1$ oder 1:2, 2:3 usw., n_0 und n_1 die Anzahl Mol. der ersten Komponente pro Mol. der zweiten, M_0 und M_1 deren Molekulargewichte, T_0 und T_1 die Erniedrigungen der FF. bei der B. der Eutektica. Bei den Systemen 1. Diphenylamin und Paranitroanisol und 2. Diphenylamin und Urethan ist das Verhältnis $\frac{q}{p} = 1$, und die Abweichungen betragen 0,2—0,3 Mol.-%. Das dritte System hat ein Eutekticum bei der Zus. $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2 + 1,736 \text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$, woraus sich das Verhältnis $\frac{q}{p} = 1,343$ berechnet. Die Daten für das Eutekticum dieses Systems sind jedoch durch Extrapolation ermittelt worden, welche nicht ganz genau ist und bei genauer Best. wohl Werte ergeben wird, die sich der *Relation von Flavitzki* fügen werden. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 1582—84. 16/10. [1/9.] 1913. Kasan.) FISCHEK.

Heinrich Wieland und Carl Müller, *Einige Beiträge zur Kenntnis organischer Radikale. XVIII. Über tertiäre Hydrazine*. Wie vor einiger Zeit (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2600; C. 1912. II. 1540) mitgeteilt wurde, besitzt das *Tetraamizyl-*

hydrazin die Eigenschaft, schon bei gewöhnlicher Temp. in geringem Grade in das freie Radikal des Dianisylstickstoffs, $(\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)_2\text{N}$, dissoziiert zu sein. Dies konnte jetzt dadurch bewiesen werden, daß entsprechend dem „colorimetrischen Verdünnungsgesetz“ von PICCARD die verdünntere von zwei Lsgg. eine größere Anzahl dissoziierter, farbiger Moleküle enthält und daher dunkler erscheint.

Ferner haben die Vff. beobachtet, daß *Triphenylmethyl* beim Kochen in o- oder p-Xylol zum Teil die entsprechenden Xyloltriphenylmethane liefert, während in reinem m-Xylol nur die schon bekannten Prodd. der Selbstzers. des Triphenylmethyls entstehen. Die Vff. nehmen an, daß sich primär 2 Mol. Triphenylmethyl an eine Doppelbindung des Xylols anlagern, von denen das eine wieder als Triphenylmethan abgespalten wird. *Triphenyl-o-xylolmethan*, $\text{C}_{37}\text{H}_{24}$. Aus Triphenylmethyl-essigester und o-Xylol beim Kochen. Schillernde Flittern aus A. Rechteckige, an den Ecken schräg abgeschnittene, mkr. Blättchen, F. 165–168°. — *Triphenyl-p-xylolmethan*, $\text{C}_{37}\text{H}_{24}$. Analog mit p-Xylol. Mkr. Prismen, F. 158–159°, zwl. in A. — *p-Benzhydryl-tetraphenylmethan*. Aus Triphenylmethyl beim Kochen in m-Xylol. Farblose, rechteckige Täfelchen aus Bzl. + A., F. 222–226°.

Während *Triphenylmethyl* durch Natrium und W. oder Aluminiumamalgam kaum reduziert wird, liefert es, wie die Vff. fanden, bei Ggw. von Palladiumschwarz mit Wasserstoff in Bzl.-Lsg. sehr schnell und glatt Triphenylmethan. Auch *Triphenylmethylperoxyd* liefert bei gleicher Reduktion in Eg. Triphenylmethan. Eine Rk. von Triphenylmethyl mit Diphenylketen konnte nicht beobachtet werden. *Diphenylketen* färbt sich bei 120° stark orangerot. (LIEBIGS Ann. 401. 233–43. 13/11. [9/10.] 1913. München. Chem. Lab. d. K. Akad. d. Wiss.) POSNER.

F. Bovini, *Über die Phototropie der Hydrazone*. (Fortsetzung von Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22. II. 32; C. 1913. II. 1044.) Was die Beziehungen zwischen Phototropie u. Konstitution der Hydrazone anbetrifft, ist bisher nur der Einfluß des Hydrazins untersucht worden. Vf. hat bei Unters. des Einflusses der anderen Komponente (Aldehyd, bezw. Keton) gefunden, daß die im nachfolgenden beschriebenen Hydrazone der Ketone nicht phototrop sind. Demnach scheint auch die Ggw. des Aldehydwasserstoffatoms zum Zustandekommen der Phototropieerscheinung notwendig zu sein; und es scheint auch dieses H-Atom an der phototropischen Umlagerung (vgl. darüber C. 1913. II. 1044) teilzunehmen. Indessen werden diese Darlegungen in Anbetracht des vorläufig noch spärlichen Untersuchungsmaterials mit allem Vorbehalt gegeben.

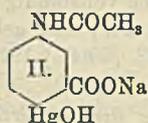
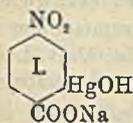
Experimenteller Teil. Die Darst. der Hydrazone des Acetophenons geschah in absol. alkoh. oder Eg.-Lsg. bei gewöhnlicher Temp., die Hydrazone lassen sich aus PAe., A. oder Essigsäure leicht umkristallisieren, sind aber im allgemeinen selbst im Vakuum wenig haltbar, werden alsbald gelb und verwandeln sich nach einiger Zeit in rotbraune Harze. — *Phenylhydrazon des Acetophenons*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{N}:\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, prismenförmige Nadeln aus A., F. 104°; nicht phototrop. — *p-Tolylhydrazon des Acetophenons*, $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}\cdot\text{N}:\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, in absol. alkoh., mit etwas Eg. versetzter Lsg.; Nadeln aus PAe., F. 122°; nicht phototrop. — *β -Naphthylhydrazon des Acetophenons*, $\text{C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{NH}\cdot\text{N}:\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, in Eg.-Lsg., weiße Nadeln, F. 150°; verändert sich alsbald auch im Vakuum; konnte wegen seiner Zersetzlichkeit nur schwierig auf Phototropie untersucht werden, scheint aber nicht phototrop zu sein. — *Diphenylhydrazon des Acetophenons*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}\cdot\text{N}:\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, die Rk. verläuft in der Kälte nur langsam; leicht gelbliche Nadeln aus A., F. 98°; ist im Gegensatz zu den sonstigen Hydrazonen des Acetophenons ziemlich stabil; nicht phototrop.

Hydrazone des *Benzophenons*. Zur Darst. ist mehrstündiges Kochen erforderlich; die Verbb. kristallisieren schwierig, sie sind sehr stabil. — 1. *Phenylhydrazon*,

$C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5)_2$, in absol. alkoh., mit etwas Essigsäure versetzter Lsg.; Nadeln aus A., F. 136,5°; nicht phototrop. — 2. *p-Tolyldiazon*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5)_2$, hellgelbe Prismen aus A., F. 90°; an der Luft weniger stabil als die anderen Hydrazone des Benzophenons, gibt nach einiger Zeit ein braunes Harz. — 3. *β -Naphthylhydrazon*, $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5)_2$, Nadeln aus Essigsäure oder aus A. + Bzl., F. 159,5—160,5°. — 4. *Diphenylhydrazon*, $(C_6H_5 \cdot)_2N \cdot N : C(C_6H_5)_2$, citronengelbe Nadeln aus A., F. 145,5°. — 5. *Methylphenylhydrazon*, $C_6H_5 \cdot N(\cdot CH_3) \cdot N : C(C_6H_5)_2$, gelbe Kristalle aus absol. A., F. 81—82°. — 6. *Benzylphenylhydrazon*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(\cdot C_6H_5) \cdot N : C(C_6H_5)_2$, goldgelbe Schuppen aus A., F. 105—106°; ist nur schwierig kristallinisch zu erhalten (s. Original). (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22. II. 460—65. 9/11. 1913. Turin. Polytechnikum. Chem. Lab. für Konstruktionsmaterial.)

CZENSNY.

Ferdinand Blumenthal und Kurt Oppenheim, *Über aromatische Quecksilberverbindungen*. III. (vgl. Biochem. Ztschr. 32. 59; 39. 50; C. 1911. I. 1523; 1912. I. 1631.) Eine Reihe von Hg-Verbb. wurde auf ihre toxische Wrkg. und therapeutische Verwendbarkeit im Tiervers. geprüft. Vf. unterscheiden bei den aromatischen Hg-Verbb. vollständig maskierte, deren Hg mit beiden Valenzen an zwei Benzolringe gebunden und durch H_2S nicht fällbar ist, und halbmaskierte, bei denen das Hg nur mit einer Valenz am Benzolring steht und durch H_2S fällbar ist. Von der ersten Gruppe wurden 2 Verbb. schon früher untersucht. Von der zweiten wurde nunmehr das *Salicylquecksilber* geprüft, und zwar in Gestalt verschiedener, die Löslichkeit dieser Verb. erhöhender Präparate und Anwendungsformen. Salicylquecksilber selbst ist in Piperazinslg. etwas weniger giftig als in NaCl gelöst oder in Öl suspendiert; die tödliche subcutane Dosis für Kaninchen von ca. 2,5 kg liegt bei 0,1 g oder etwas höher, bei intravenöser Injektion beträgt sie 0,025 g. — *Asurol* (Doppelsalz des oxyquecksilbersalicylsauren Na mit monooxyisobuttersaurem Na) ist für Kaninchen (2—3 kg) bei subcutaner Injektion in Dosen von 0,1 g tödlich, für Ratten (70—80 g) bei wenig mehr als 0,002 g. Bei intravenöser Injektion sterben Kaninchen an 0,025 g. — *Embarin* (Sulfoverb. des Salicylquecksilbers) wirkt intravenös erst in der hohen Dosis von 0,1 g tödlich auf Kaninchen. *Enésol* (saurer Salicylester der Arsensäure, in dem die 3 OH-Gruppen durch Hg ersetzt sind): Dosis letalis für Ratten (70—80 g Gewicht) 4 mg, Dosis tolerata 2 mg.



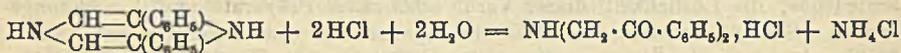
Nitrooxymercuribenzoesaures Natrium (I.) wirkt bei subcutaner Zufuhr bei 0,3—0,4 g tödlich auf Kaninchen. Ein Teil der Nitroverb. wird im Organismus in die Amidoverb. übergeführt. Die Hg-Ausscheidung dauert nach einer Injektion wochenlang;

sie geschieht durch Nieren und Darm. Eine Ablagerung von Hg scheint nur in der Leber stattzufinden. Für Ratten sind 0,02 g in Lsg. oder 0,1 g in Öl bei subcutaner Zufuhr unschädlich. — *Acetylamidomercuribenzoesaures Na* (II.) (*Toxynon*). Tödliche Dosis für Kaninchen, subcutan 0,15 g, intravenös 0,05 g; per os Dosis tolerata 0,01 g. Für Ratten: dosis letalis subcutan 0,01 g. Wrkg., Verteilung im Organismus und Ausscheidung sind identisch bei oraler und subcutaner Zufuhr. — *Sublimat*: tödliche Dosis für Kaninchen subcutan 0,02 g. — *Kalomel* wird von Ratten noch in Dosen von 0,4 g vertragen. — *p-Amidobenzoesaures Hg*. Darst. durch Fällen einer Lsg. von *p*-Amidobenzoensäure mit $HgCl_2$. In k. W. unl., l. in h. W. Inkonstante Zus. Tödliche Dosis für Ratten, subcutan bei mindestens 0,002 g. — *o-Amidobenzoesaures Hg*. Darst. aus 2 Mol. Anthranilsäure mit 1 Mol. $HgCl_2$. Bräunliche Krusten, unl. in k. W., wl. in h. W. Tödliche subcutane Dosis für Ratten mindestens 0,002 g. — *Paranucleinsaures Hg*. Ratten von ca. 100 g

vertragen höchstens 1 mg Hg in dieser Form, subcutan, Kaninchen sterben bei ca. 0,02 Hg bei subcutaner Zufuhr; intravenös werden nicht mehr als einige mg vertragen. — *Quecksilberkaliumnitrit*. Bei ca. 8 mg für Ratten tödlich, bei höchstens 0,03 g für Kaninchen. — *Quecksilberkaliumrhodanid*. Schon in wenigen mg für Ratten tödlich, für Kaninchen bei Dosen von 0,02 g.

In allen Verss. mit den verschiedensten Hg-Verbb. wird das Metall durch Nieren und Darm ausgeschieden. Die klinischen Symptome bei den schweren Vergiftungen sind Durchfall mit Schleim und Blut in den Faeces und Oligurie, bezw. Anurie. Anatomisch finden sich Nierenblutungen, diphtherische Veränderungen u. Blutungen im Darm. (Biochem. Ztschr. 57. 261—96. 22/11. [14/10.] 1913. Berlin. Chem. Lab. d. Pathol. Inst.)
RIESSER.

S. Gabriel, *Einwirkung von Ammoniak auf ω -Bromacetophenon*. Wie der Vf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1143; C. 1908. I. 1891) gezeigt hat, geben die bei der Einw. von alkoh. NH_3 auf ω -Bromacetophenon sich ausscheidenden gelbroten Krystalle (K) bei der Behandlung mit HCl Aminoacetophenonchlorhydrat, Diphenacylaminchlorhydrat u. 2,5-Diphenylpyrazin. Während die erst- und die letztgenannte Verb. aus dem in den roten Krystallen (K) ursprünglich enthaltenen Dihydro-2,5-diphenylpyrazin entstehen, sollte das Diphenacylamin als solches in den Krystallen (K) vorhanden sein. Letztere Annahme hat sich als irrtümlich erwiesen. Die roten Krystalle enthalten statt des Diphenacylamins das Dihydro-2,6-diphenylpyrazin; letzteres wird durch HCl entsprechend der Gleichung:



in Diphenacylamin und NH_3 gespalten. Unter den bei der Einw. von HCl auf die Krystalle (K) entstehenden Prodd. läßt sich tatsächlich neben oben erwähnter Verb. Salmiak nachweisen. — *Dihydro-2,6-diphenylpyrazin*, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2$. Aus Diphenacylaminchlorhydrat und alkoh. NH_3 . Orange gelbe Nadeln aus A., F. 139—140°; oxydiert sich an der Luft allmählich, schneller in alkoh. Lösung zu 2,6-Diphenylpyrazin. Die rote Lsg. in Eg. wird durch etwas HNO_2 oder HNO_3 fast völlig entfärbt unter B. von 2,6-Diphenylpyrazin. Die gleiche Oxydation wird durch Chlorwasser bewirkt. Die Dihydrobase löst sich in verd. HCl mit braunroter Farbe, die beim Stehen, schneller beim Erwärmen vollständig verschwindet; gleichzeitig scheidet sich salzsaures Diphenacylamin aus, und geht Chlorammonium in Lsg. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3859—61. 6/12. [20/11.] 1913. Berlin. Univ.-Lab.)

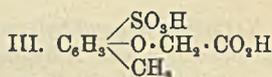
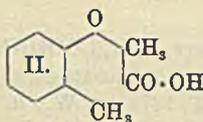
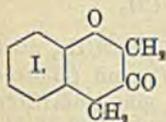
SCHMIDT.

H. Mech, *Über die Kondensationsprodukte der nitrierten Benzylchloride mit Acetylaceton, Methylacetylaceton und den Cyanessigestern*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 1409; C. 1908. II. 508.) *Di-p-aminobenzylacetylaceton*, $(\text{CH}_3\text{CO})_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2)_2$, durch Reduktion der korrespondierenden Nitroverb. (l. c.) in alkoh. Suspension mittels Zinkstaub u. HCl, weißes Krystallpulver aus A., F. 126°, l. in Ä., leichter in A., sl. in verd. SS. mit hellgelber Farbe. $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2 \cdot 2\text{HCl} \cdot \text{PtCl}_4$, rötlichbraunes Pulver. Das Diamin läßt sich diazotieren und mit Phenolen kuppeln. — Bei der Kondensation des p-Nitrobenzylchlorids mit dem Na-Derivat des Methylacetylacetons erhält man an Stelle des zu erwartenden Nitrobenzylderivates dessen Spaltungsprod., das *Methyl-p-nitrophenylbutanon*, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$, weißes Krystallpulver aus Ä., F. 54°, ll. in A. und Ä. Oxim, farblose Prismen aus Ä., F. 121°. Semicarbazon, schwach gelbliche Krystalle, F. 199° unter Zers.

Di-p-nitrobenzylcyanessigsäuremethylester, aus dem Na-Derivat des Cyanessigsäuremethylesters und p-Nitrobenzylchlorid in methylalkoh. Lsg., weißes Krystall-

pulver, F. 161°, unl. in A. und Ä., l. in Aceton und Eg., liefert beim Erhitzen mit 80%ig. H_2SO_4 auf 190° *Di-p-nitrobenzyllessigsäure*. — *Di-o-nitrobenzylcyanessigsäuremethylester*, farblose, am Licht sich allmählich schwärzende Krystalle aus sd. Methylalkohol, F. 103°, geht beim Erhitzen mit H_2SO_4 in *Di-o-nitrobenzyllessigsäure* über. — Der *Di-p-nitrobenzylcyanessigsäureäthylester* wird in Eg.-Lsg. durch $SnCl_2$ und HCl zu einem Diamin reduziert, welches sich leicht diazotieren und kuppeln läßt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 941—43. [17/11.* 1913.]) DÜSTERBEHN.

Efsio Mameli, *Über Färbebäder*. Vf. gibt eine eingehende Würdigung der verschiedenen Farbstoffklassen und ihre technische Anwendung in der Färberei, u. kommt dann auf seine eigenen Verss. zu sprechen. Die Synthese des Chromanons (I.) aus *o*-Kresolessigsäure (II.) durch Ringschlußrkk. gelang nicht, dagegen wurde der als Ausgangsmaterial dienende *o*-Kresolessigester und einige Zwischenprodd. hergestellt.



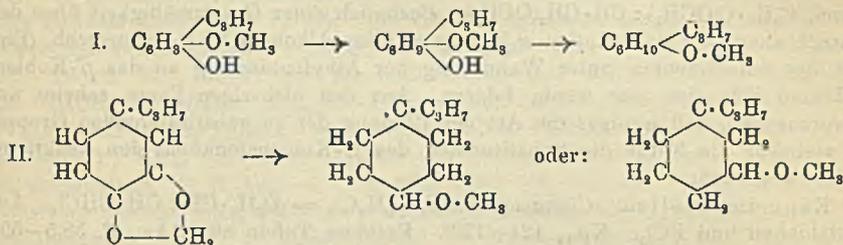
Äthylester der o-Kresolessigsäure, $C_{11}H_{14}O_3$ (Formel analog II.), aus Natrium-*o*-kresolat u. Chloressigester 4 Stdn. bei 160°; farbloses Öl von angenehmem Fruchtgerüche, Kp_{20} 165—166°, Kp . 258—260°; unl. in W., l. in organischen Lösungsmitteln; mischbar mit konz. H_2SO_4 , die Lsg. nimmt langsam Rosafärbung an. Durch Verseifung mit sd. 30%ig. H_2SO_4 entsteht die *o*-Kresolessigsäure (*Glykolsäure-o*-kresoläther), $C_9H_{10}O_3$ (II.), entsteht auch durch Einw. von metallischem Na sowie Natriumäthylat. Lamellen aus W., F. 153—154°; l. in den gewöhnlichen organ. Lösungsmitteln, l. in konz. H_2SO_4 mit kirschroter Farbe; Zn-Salz, weißer, gelatinöser Nd.; Cu-Salz, blaue Krystalle, das Fe-Salz ist schmutziggelb, das Co-Salz rosa, das Pb-Salz weiß. $Ba(C_9H_9O_3)_2$, weißes, krystallwasserhaltiges Pulver aus wss. A., wird bei 130° wasserfrei; Ag-Salz, $Ag \cdot C_9H_9O_3$, weiße Prismen aus sd. W., schwärzt sich langsam am Licht. — Bei der Einw. von konz. H_2SO_4 (6 Stdn. bei 80°) entsteht eine *Sulfosäure* (III.), deren Ba-Salz ein weißes Pulver bildet. (Sep. vom Vf. 48 SS. 21/11. [Juni.] 1913. Pavia. Allg. Chem. Inst. d. Univ.) CZENSNY.

J. Houben und B. Freund, *Synthese aromatischer Aminosäuren*. V. (IV. vgl. HOUBEN, FREUND, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 4815; C. 1910. I. 432.) Während die Synthese aromatischer Aminosäuren durch Einleiten von CO_2 in die äth. Lsgg. der Halogenmagnesiumverb. der Arylamine unter Druck bei den sekundären Aminen allem Anschein nach über das Carbaminat führt, scheint bei den tertiären Aminen eine direkte Kerncarboxylierung vor sich zu gehen. Es gelang diesmal, auch mit einer Brommagnesiumverb., dem Äthylanilinmagnesiumbromid, kerncarboxylierte Verb. zu erhalten. Das Haften größerer Radikale als Methyl oder Äthyl am Stickstoff des Arylamins scheint dem glatten Verlauf der Carboxylwanderung abträglich.

Experimentelles. *p*-Isoamylaminobenzoensäure, $C_6H_{11} \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot COOH$, erhalten durch allmähliches Erhitzen des Reaktionsgemisches von 33 g Isoamylanilin, 40 g Isoamyljodid und 5 g Magnesium auf 220° und Einleiten von CO_2 bei 260° oder durch Kochen von *p*-Aminobenzoensäure, gel. in K_2CO_3 -Lsg., mit Isoamylbromid am Rückflußkühler; weiße Nadeln vom F. 124—125° aus A.; bildet mit Alkalien eigenartige, schwammige, in alkalischer Lsg. wl. Salze. — *N*-(Acetyloamyl)-*p*-aminobenzoensäure, $C_6H_{11} \cdot N(COCH_3) \cdot C_6H_4 \cdot COOH$, erhalten durch Schütteln von *p*-Isoamylaminobenzoensäure, gel. in überschüss. $NaOH$, mit überschüss. Essigsäureanhydrid;

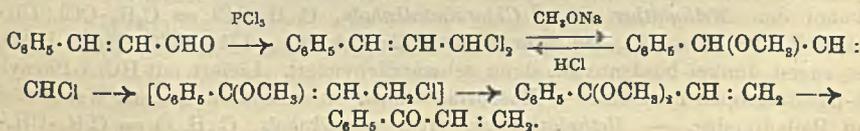
reicht bedeutende Geschwindigkeit bei Verwendung einer im Original angegebenen Rührvorrichtung, die bei Drucken bis 50 Atm. andauernd in Betrieb bleiben kann; die Rk. geht auch bei 20—30 Atm. sehr gut von statten. Für jede Reduktionsreaktion existiert ein Minimaldruck.

Anethol, $C_6H_4(O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$, gibt bei 4-stünd. Einleiten von Wasserstoff unter 50 Atm. Druck bei Ggw. von reduziertem Nickel bei 95° *Dihydroanethol*, $C_6H_4(C_2H_5) \cdot O \cdot CH_3$; Kp.₇₆₆ 212—214°; D.²⁰ 0,9462; dieses liefert bei 20-stünd. Hydrierung bei Ggw. von Ni bei 200° unter Rühren *Hexahydropropylbenzol*; Kp.₇₆₀ 160°; D.²⁰ 0,8082. — *Eugenol*, $CH_3O \cdot C_6H_3(OH) \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$, liefert ebenso wie *Isoeugenol* bei 2—3-stünd. Hydrierung bei 92° *Dihydroeugenol*; Kp._{763,3} 246°; D.²⁰ 0,9209. Dieses gibt beim 7-stünd. Hydrieren bei 195° ein Gemisch von *Hexahydroanethol* und *Octohydroeugenol* (I.). — Der *Methyläther des Eugenols* gibt bei



2-stünd. Hydrieren bei 95° den *Dihydromethyläther des Eugenols*; Kp.₇₆₃ 244—245°; D.²⁰ 1,0105; dieser spaltet bei 10-stünd. Hydrierung bei $200\text{—}210^\circ$ eine Methoxylgruppe ab und bildet *Octohydroanethol*. — *Safrol* nimmt bei 5-stünd. Durchleiten von Wasserstoff bei $140\text{—}150^\circ$ und gewöhnlichem Druck keinen Wasserstoff auf, verändert jedoch seinen Kp.; bildet bei 2-stünd. Hydrierung bei 93° und erhöhten Druck *Dihydrosafrol*, das auch durch Hydrierung von *Isosafrol* erhalten wird; Kp.₇₄₇ 228—230°; D.²⁰ 1,0694. *Dihydrosafrol* lagert bei 10—12-stünd. Hydrierung bei 180° 6 Wasserstoffatome an u. wird außerdem einer Reduktion unterworfen (II.). Das entstandene Prod. (Kp._{746,7} 208—209°; D.²⁰ 0,9096) ist als *Isomeres des Hexahydroanethols* anzusehen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3589—93. 22/11. [31/10.] 1913. St. Petersburg. Chem. Lab. d. Artillerieakademie.) FÖRSTER.

Fritz Straus und Abraham Berkow, *Über Zimtaldehyd und Phenylvinylketon*. (2. Mitteilung über Umsetzungen ungesättigter Halogenverbindungen.) Vor einiger Zeit hat STRAUS (LIEBIGS Ann. 393. 256; C. 1913. I. 258) gezeigt, daß Ketone vom Typus des Benzalacetophenons und Cinnamylidenacetophenons wechselseitig ineinander übergeführt werden können. Sind die beiden die aliphatische Kette begrenzenden Kerne gleich, so entsteht durch Umlagerung ein mit dem Ausgangsketon identisches Prod., trotzdem die gleichen Zwischenstufen durchlaufen werden. Zimtaldehyd und Phenylvinylketon erscheinen in formaler Hinsicht als einfachste Glieder dieser Klasse von Ketonen, sollten also ganz analog ineinander umzuwandeln sein. *Zimtaldehyd* liefert mit PCl_5 ein normales Chlorid durch Ersatz des Carbonylsauerstoffs gegen zwei Chloratome. Nimmt man durch Methylat das gesamte Chlor heraus, so entsteht als Endprod. nicht Zimtaldehyddimethylacetal, sondern das *Dimethylacetal des Phenylvinylketons*:



Die Verseifung des ungesättigten Acetals zu *Phenylvinylketon* selbst bot Schwierigkeiten, gelang aber schließlich. Das ungesättigte Keton ist sehr wenig stabil. Es zeigt große Neigung zur Polymerisation u. addiert sehr leicht bei Ggw. von S. Moleküle wie A. oder Eg. Bei der B. des ungesättigten Acetals läßt sich als Zwischenstufe der *Methyläther des 3-Chlor-1-phenylallylalkohols*, $C_6H_5 \cdot CH(OCH_3) \cdot CH : CHCl$, fassen. Der betr. Alkohol selbst geht sehr leicht in das Anhydrid, $O[CH(C_6H_5) \cdot CH : CHCl]_2$, über u. läßt sich nur in dieser Form isolieren. Bei dem Vers., Phenylvinylketon wieder in Zimtaldehyd zurückzuverwandeln, ergab sich, daß das ungesättigte Keton mit PCl_5 nicht das normale Ketochlorid, sondern *1,3-Dichlorpropenylbenzol*, $C_6H_5 \cdot CCl : CH \cdot CH_2Cl$, liefert. Bei der Einw. von Methylat entsteht daraus zunächst der Methyläther $C_6H_5 \cdot CCl : CH \cdot CH_2OCH_3$ und weiter nicht das Dimethylacetal des Zimtaldehyds, sondern *1,3-Dimethoxypropenylbenzol*, $C_6H_5 \cdot C(OCH_3) : CH \cdot CH_2(OCH_3)$. Bezüglich einer Gesetzmäßigkeit über den Eintritt anormaler Substitution α, β -ungesättigter Alkohole u. Halogenverbb. (Eintritt des Substituenten unter Wanderung der Äthylenbindung an das β -Kohlenstoffatom) läßt sich nur wenig folgern. Aus den bisherigen Verss. scheint nur hervorzugehen, daß weniger die Art der Bindung der zu substituierenden Gruppe, als vielmehr die Natur der Substituenten des β -Kohlenstoffatoms den Reaktionsverlauf beeinflußt.

Experimentelles. *Cinnamalchlorid*, $C_9H_8Cl_2 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CHCl_2$. Aus Zimtaldehyd und PCl_5 . Kp.₁₄ 121—122°. Farblose Tafeln aus PAe., F. 58,5—59°. Konz. H_2SO_4 färbt erst gelb, dann violett. Liefert in Ä. mit Natriummethylat *1-Phenyl-1-methoxy-3-chlorpropen-2 (Methyläther des γ -Chlor- α -phenylallylalkohols)*, $C_{10}H_{11}OCl = C_6H_5 \cdot CH(OCH_3) \cdot CH : CHCl$. Farblose Fl., Kp.₁₈ 111°, D.¹⁵ 1,0959. Konz. H_2SO_4 löst gelbrot. Liefert mit HCl wieder Cinnamalchlorid, mit hydroxyhaltigen Medien Zimtaldehyd, bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Methyläthermandelsäure. — *1-Phenyl-1-äthoxy-3-chlorpropen-2 (Äthyläther des γ -Chlor- α -phenylallylalkohols)*, $C_{11}H_{13}OCl = C_6H_5 \cdot CH(OC_2H_5) \cdot CH : CHCl$. Aus Cinnamalchlorid u. Natriumäthylat. Farblose Fl., Kp.₁₂ 120,5°. — *Anhydrid des γ -Chlor- α -phenylallylalkohols*, $C_{18}H_{18}OCl_2 = CHCl : CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot O \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH : CHCl$. Aus Cinnamalechlorid u. NaOH in äth. Lsg. Farblose Fl., Kp.₁₈ 127°. — *Dimethylacetal des Phenylvinylketons*, $C_{11}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot C(OCH_3)_2 \cdot CH : CH_2$. Aus 1-Phenyl-1-methoxy-3-chlorpropen u. Natriummethylat, Kp.₁₂ 85—86°, D.¹⁵ 0,9887. Farblose Fl. von gewürzartigem Geruch. Konz. H_2SO_4 färbt orangefarben. — *Dimethylacetal des Phenyläthylketons*, $C_{11}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot C(OCH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2$. Aus dem Dimethylacetal des Phenylvinylketons mit Wasserstoff und Palladiumlg. Farblose Fl. von blütenartigem Geruch, Kp.₁₈ 92—93°, Kp. 206—208°. Liefert mit verd. H_2SO_4 Phenyläthylketon. — *Diäthylacetal des Phenylvinylketons*, $C_{13}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot C(OC_2H_5)_2 \cdot CH : CH_2$. Analog dem Dimethylacetal dargestellt. Farblose Fl. — *Phenylvinylketon*, $C_9H_8O = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : CH_2$. Aus dem Dimethylacetal und 5%ig. H_2SO_4 bei 60—70°. Farblose Fl., Kp.₃₀ 117—118°. Polymerisiert sich schnell. Liefert mit Phenylhydrazin *1,3-Diphenylpyrazolin*, F. 152°. — *β -Methoxypropiophenon*, $C_{10}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2OCH_3$. Aus dem Dimethylacetal des Phenylvinylketons mit Methylalkohol und HCl. Farb- u. geruchlose Fl., Kp.₁₈ 125 bis 126°, D.¹⁵ 1,020. — *1-Phenyl-1,3-dichlorpropen-1*, $C_6H_5Cl_2 = C_6H_5 \cdot CCl : CH \cdot CH_2Cl$. Aus Phenylvinylketon und PCl_5 in Bz. Farblose, scharf riechende Fl., Kf.₁₈ 124—125°. Raucht an der Luft und trübt sich bald. Liefert mit Methylalkohol den *Methyläther des β -Chlorzimtalkohols*, $C_{10}H_{11}OCl = C_6H_5 \cdot CCl : CH \cdot CH_2OCH_3$. Farblose Fl. von aromatischem Geruch, Kp.₂₇ 131—132°. Konz. H_2SO_4 löst zuerst dunkel bordeauxrot, dann schwärzlichviolett. Liefert mit HCl 1-Phenyl-1,3-Dichlorpropen-1 zurück. — *Hydrozimmtalkohol*. Aus Zimmtalkohol mit Wasserstoff und Palladiumlg. — *Methyläther des Hydrozimmtalkohols*, $C_{10}H_{14}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot$

$\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OCH}_3$. Aus γ -Chlorpropylbenzol mit Natriummethylat oder aus dem Methyläther des β -Chlorzimtalkohols mit Wasserstoff u. Palladiumlsg. Farblose Fl. Riecht nach Orangenblüten. K_p_{20} 100—102°, $K_p_{758,5}$ 206,5°, K_p_{12} 92—94°, D_{15} 0,9988. — *Methyläther des Phenyläthylcarbinols*, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OCH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$. Aus α -Chlorpropylbenzol und Natriummethylat. Farblose Fl. von gewürzähnlichem Geruch, K_p_{14} 76—77°, K_p_{788} 183—185°, D_{15} 0,9216. — *1,3-Dimethoxypropenylbenzol (Methyläther des β -Methoxyzimtalkohols)*, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{OCH}_3) : \text{CH} \cdot \text{CH}_2(\text{OCH}_3)$. Aus dem Methyläther des β -Chlorzimtalkohols und Natriummethylat. Farblose Fl., K_p_{11} 100—102°. Konz. H_2SO_4 färbt braungelb. — *1,3-Dimethoxypropylbenzol*, $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OCH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OCH}_3$. Aus vorstehender Verb. mit Wasserstoff u. Palladiumlsg. oder aus 1-Methoxy-3-chlorpropylbenzol (s. unten) mit Natriummethylat. Farblose Fl., K_p_{15} 94—95°, K_p 215—217° unter geringer Zers., D_{15} 0,9829. Für die zweitgenannte Darst. wurden folgende Zwischenprodd. hergestellt: β -Chlorpropionaldehyd. Aus Acrolein u. Chlorwasserstoff. Dickfl. M. Liefert mit Magnesiumbrombenzol β -Chloräthylphenylcarbinol, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$, K_p_0 90—100°. — *1-Brom-3-chlorpropylbenzol*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{BrCl} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$. Aus vorstehendem Carbinol und Bromwasserstoff. Farblose Fl., K_p_{10} 118—120°. Liefert mit 1 Mol. Natriummethylat *1-Methoxy-3-chlorpropylbenzol*, $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{OCl} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OCH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl}$. Farblose Fl. von intensivem Geruch, K_p_{12} 110—112°. Liefert mit Natriummethylat 1,3-Dimethoxypropylbenzol (s. oben). — *Dimethylacetal des Hydrozimtaldehyds*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OCH}_3)_2$. Aus Zimtaldehyddimethylacetal mit Wasserstoff und Palladiumlsg. Farblose Fl., K_p_{13-14} 111—112°, D_{15} 0,9883. (LIEBIGS Ann. 401. 121—59. 13/11. [26/8.] 1913. Straßburg i. E. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

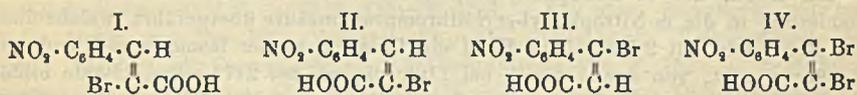
Siegmond Reich und Siegmund Koehler, *Über die isomeren m-Nitrobromzimtsäuren*. α -Phenylzimtsäurenitril, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CN}$, addiert Brom, u. diese Additionsfähigkeit bleibt bestehen, wenn man in o-Stellung zur Doppelbindung eine Äthoxygruppe einführt. Wird jedoch dieselbe Gruppe in p-Stellung eingeführt, so verschwindet die Additionsfähigkeit. Im Mol. können demnach Einflüsse vorhanden sein, die weder auf sterische, noch auf negative Wrkg. zurückzuführen sind, und welche die Additionsfähigkeit der Doppelbindung stark vermindern können. Vf. haben untersucht, in welcher Weise sich die Additionsfähigkeit verändert, wenn in die am Äthylen-C sitzende Phenylgruppe verschiedene Substituenten in verschiedenen Stellungen eingeführt werden, und berichten in vorliegender Arbeit über das Verhalten der m-Nitrozimtsäure und einiger ihrer Derivate, sowie der m-Nitrophenylpropionsäure gegenüber Brom. Es zeigte sich, daß die drei isomeren Nitrophenylpropionsäuren sich dem Brom gegenüber ganz gleich verhalten.

Zur Darst. der m-Nitrophenylpropionsäure wird die m-Nitrozimtsäure durch Bromierung in die m-Nitrophenyl- α,β -dibrompropionsäure übergeführt, welche dann beim Behandeln mit 2 Mol. alkoh. KOH ein Gemisch zweier isomerer m-Nitrobromzimtsäuren gibt, von denen die ll. bei 116°, die wl. bei 217° schm. Beide bilden ein geometrisches Isomerenpaar. Durch Addition von 1 Mol. HBr an die m-Nitrophenylpropionsäure erhält man eine dritte, bei 177—179° schm. m-Nitrobromzimtsäure. In dieser muß das Bromatom am β -C sitzen, woraus sich ergibt, daß es in den beiden anderen Isomeren am α -C haftet. Die Konfiguration der SS. folgt aus ihrem Verhalten gegen alkoh. KOH; die labile S. vom F. 116° besitzt voraussichtlich Konstitution I, die S. vom F. 217° II und die vom F. 177—179° III. — In Lsg. wird die labile Nitro- α -bromzimtsäure durch Brom in die stabile Form umgelagert; setzt man sie aber in festem Zustande der Einw. von Bromdämpfen aus, so addieren sich zwei Bromatome, während die höher schm. Form weder in Lsg., noch in festem Zustande Brom zu addieren vermag. Hingegen nehmen die

Methylester der beiden SS. im festen Zustande Brom leicht auf. — Das durch Addition von 2 Br an Phenylpropionsäure erhaltene Prod. stellt ein Gemisch zweier isomerer *m*-Nitro- α,β -dibromzimsäuren dar, von denen die leichter l. und niedriger schm. durch Sonnenbestrahlung bei Ggw. von etwas Brom in die höher schm. u. schwerer l. S. umgelagert werden kann. Bei Lichtabschluß und niedriger Temp. entsteht nur die niedriger schm. Form (wahrscheinlich die *cis*-Form IV). — Im Anschluß an diese Unterss. erörtert REICH den *Mechanismus der Umlagerung geometrisch-isomerer Äthylenkörper* durch chemische Agenzien.

m-Nitrophenyl- α,β -dibrompropionsäure, $C_9H_7O_4NBr_2$, aus *m*-Nitrozimsäure in Eg. und Br; Nadelchen aus W.; F. 172°; ll. in A., Ä., Bzl., Eg.; zl. in sd. W.; unl. in Lg. u. CS_2 . — Methylester, Nadelchen aus Lg.; F. 88—89°. — *m*-Nitro- ω -bromstyrol, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : CHBr$, aus *m*-Nitrophenyldibromstyrol und Na_2CO_3 in W. bei 105°; Nadelchen aus wenig A.; F. 59°; ll. in A., Ä., Bzl., Chlf.; unl. in Lg. Spaltet beim Erhitzen mit 8%ig. alkoh. KOH auf 130° keinen HBr ab. Diese Verb. ist nur Nebenprod.; das Hauptprod. bildet *m*-Nitro- α -bromzimsäure, $C_9H_7O_4NBr$, vom F. 116°. — *m*-Nitro- ω -bromzimsäure, $C_9H_7O_4NBr$, durch Erhitzen von *m*-Nitrophenyl- α,β -dibrompropionsäure mit KOH in A. Das Rk.-Prod. ist ein Gemisch der K-Salze der beiden geometrisch-isomeren *m*-Nitro- α -bromzimsäuren, von denen die bei 217° schm. in sehr untergeordneter Menge vorkommt. Durch verd. HCl fällt zunächst die höher schm. S. Sie bildet Nadelchen aus Bzl.; F. 217°; ll. in A., wl. in Bzl., Eg., unl. in Lg. und Chlf., wl. in sd. W. Wird durch Br in Eg. oder im trockenen Zustande durch Bromdämpfe nicht verändert. — Methylester, aus der S. in A. durch HCl; Nadeln von angenehmem, zimtartigem Geruch aus Lg. Addiert, in gepulvertem Zustande der Einw. von Bromdämpfen ausgesetzt, 2 Br-Atome; ein drittes tritt substituierend in das Mol. ein. — Gleichzeitig mit der S. vom F. 217° entsteht die *m*-Nitro-*allo*- α -bromzimsäure; Nadelchen aus h. W. mit 1 Mol. H_2O ; F. 82—83°; verliert das W. im Vakuum über H_2SO_4 und schm. dann bei 116°; ll. in h. W., in A., Ä., Bzl., Chlf., Eg.; swl. in Lg. Sehr konz. alkoh. KOH spaltet HBr ab unter B. eines Körpers, der in ganz schwach gelblich gefärbten Nadeln krystallisiert und bei 208° schm. Die S. wird in Bzl. durch Sonnenbestrahlung in die höher schm. Form umgewandelt (zu 40%); quantitative Umwandlung erfolgt in ganz verd. Lsg. durch das Licht der Quecksilberlampe oder in Chlf.-Lsg. durch Br. — Bei der Einw. von Bromdämpfen auf die trockene *allo*-S. findet Bromaddition statt. — Methylester, Nadelchen aus Lg., F. 70°; geruchlos. Nimmt 2 Bromatome auf.

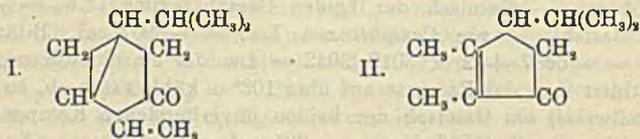
m-Nitro- β -bromzimsäure, $C_9H_7O_4NBr$, aus Nitrophenylpropionsäure in Eg. und konz. HBr-S. Nadelchen aus h. W.; F. 177—179°. Liefert mit 10% alkoh. KOH die Nitrophenylpropionsäure zurück. — *m*-Nitrophenylpropionsäure, $C_9H_7O_4N$, durch Erwärmen von *m*-Nitro- α -bromzimsäure in A. mit 2 Mol. KOH; zu sternförmigen



Gruppen vereinigte Nadelchen aus Bzl. + Lg.; F. 143°; ll. in A., Ä., Bzl., Chlf., Eg., unl. in Lg. Ll. in h. W.; beim Erkalten erstarrt die Lsg. zu einer Gallerte, welche über H_2SO_4 eine zusammengebackene M. vom F. 143° liefert. Nimmt bei Einw. von Bromdämpfen 2 Atome Br auf. Dem Br gegenüber verhält sich also die S. wie die isomeren *o*- und *p*-Verbb.; sonst aber ähnelt sie mehr der nicht nitrierten Phenylpropionsäure. Sie spaltet CO_2 ab beim Erhitzen mit W. auf 140 bis 150° im Rohr. Dabei entsteht *m*-Nitrophenylacetylen, $C_8H_5O_2N$; Fl. von eigentümlichem, aromatischem Geruch; Kp.₁₁ 120°; wird auch bei Luftabschluß gelb; zers. sich beim Destillationsvers. unter gewöhnlichem Druck explosionsartig. Die

gleiche Zers. erfolgt bisweilen beim Mischen mit konz. H_2SO_4 . Durch NH_3 -Ag-Lsg. entsteht ein grünlichgelber, durch NH_3 -CuCl-Lsg. ein rotbrauner Nd. Ein 5 Monate altes Präparat erstarrte zu gelben Krystallen vom F. 26° ; all. in A., Ä., Bzl., Lg.; unl. in Eg. Beim Erwärmen mit 80%ig. H_2SO_4 bildet sich *m*-Nitroacetophenon; Krystalle aus verd. A.; F. 81° . — *m*-Nitro- α,β -dibromzimtsäure, $C_9H_5O_4NBr_2$, durch Einw. von Brom auf die Lsg. von *m*-Nitrophenylpropionsäure in Chlf. im Dunkeln; warzenförmige Krystalle aus Bzl. + Lg.; F. $135-136^\circ$. — Läßt man die Chlf.-Lsg. + wenig Brom in der Sonne stehen, so krystallisiert die in Chlf. viel schwerer l. *trans*-Form aus; lange Nadeln aus Bzl.-Lg.; F. 162° . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3727—38. 6/12. [27/10.] 1913. Genf. Org. Lab. d. Univ.) JOST.

A. Haller, *Alkylierung des Thujons und Isothujons unter Zuhilfenahme von Natriumamid*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1626; C. 1905. II. 326 und S. 29.) Nach den heute für das Thujon (I.) und Isothujon (II.) geltenden Kon-



stitutionsformeln muß das Thujon in ein Trialkylderivat überführbar sein, während das Isothujon nur ein Dialkylderivat zu bilden vermöchte. In der Tat ließ sich ein Trialkylthujon erhalten, während die Alkylierung des Isothujons nur zu einem Dialkylderivat führte. — *Dimethylthujon*, $C_{13}H_{20}O$, farblose Fl., Kp.₁₃ 92—94°, D.₄¹⁵ 0,916, $[\alpha]_D^{20} = -19^\circ 45'$, bildet kein Oxim, liefert beim Erhitzen mit Na-Amid im Rohr auf 208° eine in H_2SO_4 l. N-Substanz. — Die Darst. von Trimethylthujon gelang nicht. — *Dialkylthujon*, $C_{16}H_{24}O$, farblose Fl., Kp.₁₈ 147,5—148,5° (korr.), D.₄²⁰ 0,9352, $n_D^{20} = 1,4850$, Mol.-Refr. 71,10, ber. 70,94. — *Trialkylthujon*, $C_{19}H_{28}O$, dickliche Fl., Kp.₂₁ 173—175° (korr.), D.₄²⁰ 0,9467, $n_D^{20} = 1,5016$, Mol.-Refr. 84,72, ber. 84,36. — *Dimethylisothujon*, $C_{13}H_{20}O$, Fl., Kp.₁₉ 120—122° (korr.), liefert bei der Einw. von Na-Amid in sd. Xylollsg. kein Amid, sondern eine geringe Menge eines in verd. H_2SO_4 l. Prod. — *Allylisothujon*, $C_{15}H_{20}O$, dickliche Fl., Kp.₁₈ 144 bis 146° (korr.), D.₄²⁰ 0,9280, $n_D^{20} = 1,4930$, Mol.-Refr. 60,13, ber. 58,94. Die Alkylierung des Isothujons ist von einer starken B. von teerigen Nebenprodd. begleitet. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 965—68. [24/11.* 1913.]) DÜSTERBEHN.

Henri Malosse, *Spezifisches Drehungsvermögen des in 90%ig. Alkohol gelösten Camphers*. Die Bestst. führten zu folgenden empirischen Regeln: $[\alpha]_D^{20} = 38,7 + 0,1532 c$; $[\alpha]_D^{20} = 38,7 + 0,1344 p$; $[\alpha]_D^{20} = 52,14 - 0,1344 q$. c = Gewicht des in 100 ccm, p = Gewicht des in 100 g Lsg. enthaltenen Camphers, q = Gewicht des in 100 g Lsg. enthaltenen Lösungsmittels in Grammen. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 8. 505—6. 1/12. 1913.) DÜSTERBEHN.

B. L. Vanzetti, *Über die Bildungswärme organischer Additionsverbindungen*. III. *Racemate (Campher und Campheroxime)*. (II. Mitteilung s. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22. II. 328; C. 1913. II. 1920.) Für die Campheroxime, die ein wahres Racemat bilden, wurde die Abwesenheit jeglichen thermischen Effekts beim Mischen verd. Lsgg. der beiden opt.-akt. Formen festgestellt und damit bewiesen, daß in verd. Lsg. das Racemat völlig in die beiden optischen Antipoden zerfallen ist. Die beiden Campher wurden aus alkoh.-wss. Lsg. umkrystallisiert, bis beide denselben F. und das gleiche, aber entgegengesetzte Drehungsvermögen aufwiesen. *d*-Campher, Lw. (vgl. dazu C. 1913. II. 1920) = -1513 cal. (in absol.-alkoh.

Lsg.), *l*-Campher, Lw. = -1528 cal. — Inaktives Gemisch, durch gleichzeitiges Umkrystallisieren der beiden Formen aus PAe., Lw. = -1523 cal. — Inaktives Gemisch, durch Zusammenschmelzen gleicher Mengen der beiden Formen, Lw. = -1560 cal. Die Differenz der Werte ist also gering und liegt innerhalb der Fehlergrenzen. Läßt man gesättigte alkoh.-wss. Lsgg., in denen als Bodenkörper ein Gemisch der beiden stereoisomeren Formen dient, bei konstanter Temp. bis zur Ausbildung eines Gleichgewichts stehen u. fügt allmählich steigende Mengen des einen der beiden Stereoisomeren hinzu, so nimmt in demselben Verhältnis auch die optische Aktivität der fl. Phase zu (Versuchsbedingungen und -ergebnisse s. Original). Aus diesen Ergebnissen, sowie aus noch anderen Überlegungen zieht Vf. den Schluß, daß beim inaktiven Campher bei gewöhnlicher Temp. eine feste Lsg. beider Komponenten ineinander, also ein Fall von Pseudoracemie vorliegt.

l-Oxim des *d*-Camphers, Lw. = -3019 u. 3034 cal. — *d*-Oxim des *l*-Camphers, Lw. = -3051 cal. — Gemisch der beiden Campheroxime, Lw. = -3042 cal. (Mittel aus 5 Bestst.). — *rac. Campheroxim*, Lw. = -6907 cal. Bildungswärme des Racemats = -6907 + 2 × 3042 (3042 = Lw. der einzelnen Komponente) = -823 cal. Erhitzt man das Racemat auf über 103° u. kühlt rasch ab, so erhält man (wenigstens teilweise) ein Gemisch der beiden unverbundenen Komponenten, wie eine Best. der Lw. ergibt (Differenz = -395 cal. gegen 823 cal., Spaltung also nur partiell). Analog wie beim Campher wurden auch hier die Gleichgewichte gesättigter alkoh.-wss. Lsgg. in Ggw. wechselnder Mengen der beiden festen aktiven Phasen (gemessen an der optischen Drehung) bestimmt. Im Gegensatz zum Campher selbst erreicht der Drehwert bald ein Maximum, zum Zeichen der B. eines Racemats. Die angewandte Methode der Messung der Lösungswärmen der beiden optischen Antipoden, sowie ihres inaktiven Gemenges erweist sich also als brauchbar zum Nachweis des Vorhandenseins eines Racemats in fl. oder festem Zustande, besonders wenn man den Unterss. angliedert die Best. der Gleichgewichte, welche sich in der gesättigten Lsg. bei Ggw. verschiedener relativer Mengen der beiden festen Phasen (optischen Antipoden) ausbilden. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22. II. 379—85. 26/10. [3/10.*] 1913. Padua. Allgem. Chem. Inst. d. Univ.)

CZENSNY.

F. W. Semmler und K. E. Spornitz, *Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle: Über die Bestandteile des Kalmusöles*. Vf. haben ein von der Firma SCHIMMEL & Co., Miltitz zur Verfügung gestelltes *Kalmusöl* aus den russischen Ostseeprovinzen näher untersucht. Das Öl hatte: $d_{20}^{18} = 0,9633$, $n_D = 1,50710$, $\alpha_D = +26' 12''$. Durch häufiges Fraktionieren im Vakuum wurde das Öl in 17 Fraktionen zerlegt, deren physikalische Konstanten aus dem Original ersichtlich sind. Es gelang, in den ersten Fraktionen *Pinen* und *Camphen* nachzuweisen. Ersterer KW-stoff wurde durch das Pinen-bis-nitrosylechlorid vom F. 108° identifiziert, letzterer KW-stoff durch Überführen in Isoborneol vom F. 212° (in zugeschmolzenen Röhren). — Das V. von *Campher* wurde durch das Oxim (F. 115°), sowie die Überführung in festes Borneol + Isoborneol erwiesen. Aus den weiteren Fraktionen wurde zunächst der Sesquiterpen-KW-stoff *Calamen*, $C_{15}H_{24}$, isoliert. Die Konstitution erwies sich als bicyclische Natur; auf Grund der Dichte ist ein Naphthalinabkömmling anzunehmen. Die Konstanten des über Na destillierten u. mit Permanganat gereinigten Körpers sind: $Kp_{10.5} 123-126^\circ$, $d_{20}^{20} = 0,9224$, $\alpha_D = +5^\circ$, $n_D = 1,50572$. — Die Reduktion mit Platinmohr führte zu einem gesättigten KW-stoff, *Tetrahydrocalamen*, $C_{15}H_{28}$, folgender Eigenschaften: $Kp_{10} 123-125^\circ$, $d_{20}^{20} 0,8951$, $n_D = 1,48480$, $\alpha_D = \pm 0^\circ$. Calamen läßt sich mit Na + A. nicht reduzieren, es liegen die Doppelbindungen also nicht konjugiert. Ein festes Hydro-

chlorid bildet sich ebenfalls nicht, es gelingt auch nicht, Halogen durch OH zu ersetzen, oder an das Calamen W. zu addieren. Die Ozonisierung des KW-stoffs in Eisessig führte ebenfalls zu keinem einwandfreien Resultat.

Aus den Fraktionen vom Kp.₁₂ 148–160° konnte der zum Calamen gehörige Alkohol *Calamenenol*, C₁₅H₂₄O, isoliert werden: $d^{25} = 0,96115$, $n_D = 1,5098$, Kp.₁₃ 150–160°. Der Sesquiterpenalkohol ist tertiärer Natur und spaltet leicht W. ab. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid, bezw. Phthalsäureanhydrid in Bzl., sowie beim Behandeln mit Zinkstaub im Bombenrohr wird stets W. abgespalten. PCl₅ verändert den Alkohol nicht. Das trockene Alkoholat C₁₅H₂₃ONa gibt mit Phthalsäureanhydrid keine Rk. Mit HCl oder HBr in Eg. konnten ebenfalls keine festen Anlagerungsprodukte erhalten werden. Die auf Carbonylsauerstoff angestellten Rkk. schlugen völlig fehl. — Aus der Fraktion Kp.₁₃ 150–160° wurde noch ein Alkohol C₁₅H₂₄O isoliert, der mit Essigsäureanhydrid einen Ester C₁₇H₂₆O₂ gibt. Der Ester hat folgende Konstanten: Kp.₁₂ 155–163°, $d^{17} = 0,9727$, $n_D = 1,51004$, $\alpha_D = +4^\circ$. — *Calamenen*, C₁₅H₂₂, wird durch Wasserabspaltung aus Calamenenol mit konz. Ameisensäure oder KHSO₄, sowie anderen wasserabspaltenden Mitteln erhalten. Über Na destilliert und mit Permanganat gereinigt: Kp.₁₅ 136 bis 143°, $d^{20}_{15} = 0,9324$, $n_D = 1,52317$, $\alpha_D = +6^\circ$. Durch Reduktion mit Platinmohr wurde der KW-stoff C₁₅H₂₈ erhalten, identisch mit dem durch Reduktion von C₁₅H₂₄ erhaltenen Tetrahydrocalamen. C₁₅H₂₂ u. C₁₅H₂₄ liegt ein ungesättigter Naphthalinkern mit drei, bezw. zwei Doppelbindungen zugrunde. C₁₅H₂₂ war früher von THOMS und BECKSTRÖM isoliert (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 1021; 35. 3187. 3195; C. 1901. I. 1162; 1902. II. 1254–55), doch dürfte es unwahrscheinlich sein, daß dieser KW-stoff natürlich im Kalmusöl vorkommt. Zwischen Calamenen, C₁₅H₂₂, Calamen, C₁₅H₂₄, Calamenenol, C₁₅H₂₄O, und Calameon, C₁₅H₂₆O₂, besteht ein sehr naher Strukturzusammenhang. In der Einleitung ist die Literatur über Kalmusöle zusammengestellt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3700–08. 22/11. [8/11.] 1913. Breslau. Techn. Hochschule.)

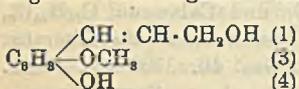
STEINHORST.

Ossian Aschan, *Über den Vorlauf des finnländischen Kienöles* (II. Mitteilung), sowie *Theoretisches über die Holzdestillation*. (I. Mitt.: Ztschr. f. angew. Ch. 20. 1811; C. 1907. II. 1743.) In den Fraktionen des Vorlaufes von *finnländischem Kienöl* von dem Kp. 60–150° waren nachgewiesen: Bzl., Toluol, Xylol, Sylvan. Die Anwesenheit von Furan, Dimethylfuran, Aldehyden, Fettsäureestern, Diacetyl und Acetylpropionyl war wahrscheinlich gemacht. Die vorliegende Arbeit erstreckt sich auf die Unters. der unter 60° sd. Verbh. Es standen zur Unters. zwei Rohprod. zur Verfügung. I. Das aus dem rohen Kienöl mit Dampf ohne Kalkzugabe herausdestillierte Material und II. ein Prod., welches durch Kondensation der entweichenden Dämpfe in langen Eisenröhren bei starker Winterkälte erhalten war. Das letzte Prod. erwies sich als ärmer an niedrigsd. Körpern. Prod. I.: D.¹⁵ 0,8965, es stellt ein gelb- bis rotbraun gefärbtes, scharf riechendes Öl dar. Unter Anwendung der FAYERLINDSchen, mit einem kleinen Dephlegmator versehenen Perlenkolonne wurde fraktioniert. Alle Fraktionen reagieren mit dem TOLLENSschen Reagens. Mit ammoniakalischer AgNO₃-Lsg. reagieren die Fraktionen unter 30° und von 45–50°. Die Fraktionen von 50–70° geben mit Bisulfid weiße Ndd. Die grüne Fichtenspanrk. geben die Fraktionen unter 30° u. die von 55–70°.

Nachgewiesen wurde *Acetaldehyd* in den niedrigsd. Anteilen. Die Abwesenheit von Acetylenhomologen u. Isopren wurde festgestellt. In den Furan enthaltenden Fraktionen wurde ein *KW-stoff von der Zus. C₆H₁₀* und dem Kp. 28,5–29,5° festgestellt. In der Fraktion vom Kp. 45–50° wurde die Anwesenheit von *Propionaldehyd* festgestellt.

Über die Theorie der Holzdestillation macht Vf. folgende Angaben. Die in dem Vorlaufe des Kienöles sich befindenden Bestandteile verdanken ihren Ursprung nicht den akzessorisch vorkommenden Harzen und Terpenen, sondern den gewöhnlichen Holzkomponenten der Cellulose, den anderen Kohlenhydraten u. dem Lignin. Der Harzgehalt des Kienholzes beträgt bis 18,4%, die Terpenmenge steigt selten über 1—2%. Ein Teil der Terpene destilliert über, ein Teil bleibt in dem restierenden *Holzteer* (Stockholmer, finnischer Teer). Der Teer besteht zum großen Teile aus den verflüssigten und durch die Hitze veränderten Harzen des Kienholzes.

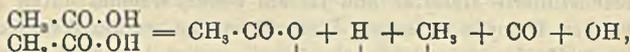
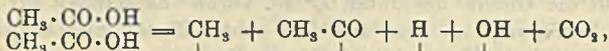
Das *Pechöl* enthält viel *Phenoläther*, die sich von dem *Lignin* ableiten. In dem Teer sind beträchtliche Mengen hochmolekularer Kondensationsprod. humus- oder asphaltartiger Natur, die bei dem exotherm verlaufenden Zersetzungsprozeß der Holzsubstanzen aus den auftretenden Bruchstücken gebildet werden. Die Phenoläther sind teils saure Äther mehrwertiger Phenole (wie Guajacol, Kresol), teils Neutralkörper; für die Teere sowohl der Nadelhölzer, wie der Laubhölzer stellen dieselben gemeinsame Bestandteile dar, was durch die B. aus den Ligninkörpern erklärlich ist. Der stoffliche Unterschied der Teere der Nadelhölzer und der der Laubhölzer beruht darauf, daß erstere weit reicher an den mehr oder weniger veränderten kienigen Harzen sind. In dem Pech aus den beiden Teerarten ist der Unterschied der gleiche. Der Teer der Laubhölzer enthält außerdem *Paraffin*, während der der Nadelhölzer reicher an *Reten* ist, einem Zersetzungsprod. der Abietinsäure, bezw. anderer ähnlicher Harzsäuren. Die Zus. des frischen Tannenholzes beträgt ca. 53% Cellulose, ca. 14% andere Kohlenhydrate und ca. 29% Lignine. Die Lignine scheinen zu gleichen Teilen aus zwei Molekülkomplexen der



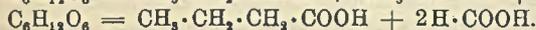
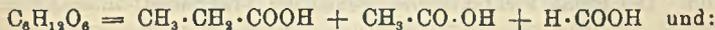
Formeln $\text{C}_{40}\text{H}_{42}\text{O}_{11}$ und $\text{C}_{36}\text{H}_{38}\text{O}_{11}$ zu sein, die mit Coniferylalkohol (s. nebenst. Formel) verwandt sind.

Die Benzol-KW-stoffe, sowie der Methylalkohol verdanken ihre B. ebenfalls den Ligninen, worin einerseits der Sechsering, andererseits das Methoxyl schon präformiert sind. Die Benzole können außerdem durch lokale Überhitzung in den Öfen entstehen. Die B. des Methylalkohols ist auch auf dem Wege der Synthese während der exothermen Phase der Holzverkohlung denkbar. Bei ca. 280° tritt eine heftige, unter Wärmeabgabe verlaufende Zers. ein, wobei die Essigsäurebildung aus der Cellulose, bezw. den anderen Kohlenhydraten die vorherrschende Rk. ist.

Aus den Molekülresten der in Zers. befindlichen Holzsubstanz, nämlich:



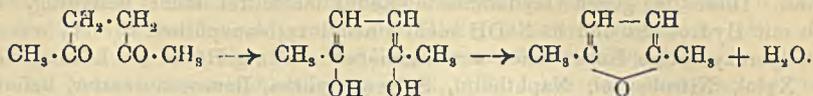
ist die B. der im Vorlauf des Kienöles befindlichen Verbb. denkbar, z. B. H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_6 . Aus den Zersetzungsprodukten können Holzgeist, Monoketone, Aldehyde, o-Diketone, Fettsäuren und deren Methylester gebildet werden. Die B. von Propionsäure, Buttersäure und Ameisensäure — die in den Destillaten nachgewiesen sind — aus Hexosen verläuft folgendermaßen:



Unter Zuhilfenahme dieser Rkk. ist auch die B. von Methyläthylketon, Propionaldehyd, Butyraldehyd, Acetylpropionyl, Propion- u. Buttersäuremethylester leicht denkbar.

Die B. von *Furanen* verläuft unter intramolekularer Abspaltung u. Anlagerung

von W., Reduktion u. Oxydation, sowie Zusammenkettung von Bruchstücken verschiedener höhermolekularer Verb. So könnte *Sylvan* aus dem aus einer Pentose entstehenden Lävulinlaldehyd, α, α -*Dimethylfuran*, analog aus dem aus einer Dextrose gebildeten Acetylaceton entstehen:



(Ztschr. f. angew. Ch. 26. 709—13. 28/11. [16/10.] 1913. Helsingfors. Lab. d. Univ.)
STEINHORST.

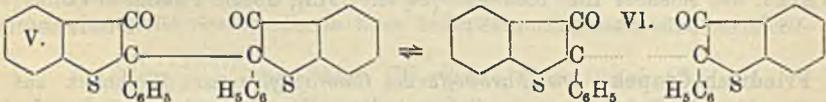
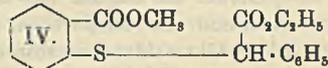
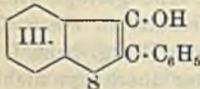
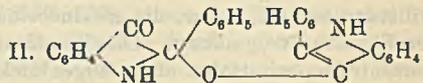
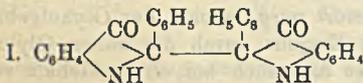
J. Herzig, *Über Purpurogallin*, Ergänzende Bemerkungen zu der gleichlautenden Arbeit von NIERENSTEIN und SPIERS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46 3151; C. 1913. II. 1978). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3601—2. 22/11. 1913. Wien. I. Chem. Lab. d. Univ.)
FÖRSTER.

Em. Bourquelot und M. Bridel, *Biochemische Synthese der Glucoside mehrwertiger Alkohole: α -Glucoside des Glycerins und Glykols*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 405; C. 1913. II. 1401.) Im weiteren Verlauf ihrer Arbeiten über diesen Gegenstand haben Vff. festgestellt, daß das Gleichgewicht der Glucosidbildung aus Glucose, Glycerin und α -Glucosidase um so später eintritt, je höher der Glycerin Gehalt der Fl. ist, und daß die Menge an gebundener Glucose in dem Augenblick des erreichten Gleichgewichts in dem Maße steigt, als der Glycerin Gehalt der Fl. zunimmt. So ist z. B. bei einem Glycerin Gehalt von 90% das Gleichgewicht in 130 Stdn. erreicht; zugleich sind 80,30% Glucose gebunden worden. Beim Glykol liegen die Verhältnisse insofern anders, als die Glucosidbildung zum Stillstand kommt, bezw. die α -Glucosidase zerstört wird, sobald der Glykol Gehalt der Fl. sich 70% nähert. Die Zerstörung des Enzyms durch die hohen Glykolkonzentrationen erfolgt nicht augenblicklich, so daß auch bei einem Gehalt von 70, 80 und 90% Glykol zu Beginn der Einw. noch eine geringe Glucosidbildung stattfindet. — Während die einwertigen Alkohole bereits in einer Konzentration von 15—30% die α -Glucosidase zerstören, tritt diese Wrkg. beim Glykol erst in einer Konzentration von 60—70%, beim Glycerin aber überhaupt nicht ein. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 1024—27. [24/11.* 1913]; Journ. Pharm. et Chim. [7] 8. 489—98. 1/12. 547—53. 16/12. 1913.)
DÜSTERBEHN.

Friedrich Czapek, *Die Farbstoffe des Chlorophyllkorns*. Rückblick auf die Arbeiten über die Erforschung des Chlorophylls. (Die Naturwissenschaften 1. 1105 bis 1107. 14/11. 1913. Prag.)
FÖRSTER.

Ludwig Kalb und Joseph Bayer, *Über 2-Phenyl-3-oxythionaphthen und 2,2'-Diphenylthioindigweiß*. Bei der Arbeit über Phenylindolon u. Phenylindoxyl (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2153; C. 1912. II. 1217) sind die Vff. einem wl. gelben Körper begegnet, welcher in seiner Oxydationsstufe zwischen beiden Verb. steht und sowohl vom Indolon aus durch gelinde Reduktion, als auch vom Indoxyl aus durch Luftydation erhalten wird. Der nächstliegenden Formulierung dieser Verb. als 2,2'-Diphenylindigweiß (I.) zogen die Vff. die Auffassung als ätherartiges Additionsprod. (II.) eines Mol. Indoxyl an ein Mol. Indolon vor wegen der leichten Dissoziierbarkeit in diese Bestandteile. Es wurde daher geprüft, ob ein in seiner Konstitution gemäß (I.) sicherstehendes Diarylindigweiß überhaupt zur Dissoziation in Radikale befähigt sei. Hierzu war nötig, die Bildungsmöglichkeit eines Körpers von der Oxydationsstufe der Indolone auszuschließen und daher von einem Indoxyl ohne

freie Imidogruppe auszugehen. Als solches stellten die Vff. *2-Phenyl-3-oxythionaphthen* (III.) dar (vgl. APITZSCH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3091; C. 1913. II. 1985) dar. Es liefert leicht ein um 2 H-Atome ärmeres Oxydationsprod., für welches wohl nur die Formel eines *2,2'-Diphenylthioindigweißes* (V.) in Betracht kommt. Dieses ist gegen Oxydations- u. Reduktionsmittel recht beständig, bildet auch mit Hydrosulfid und h. NaOH nicht Phenyloxythionaphthen zurück, was eine phenolperoxydartige Konstitution auszuschließen scheint. Höher sd. Lösungsmittel, wie Xylol, Nitrobenzol, Naphthalin, Solventnaphtha, Benzoesäureester, liefern in der Hitze gelbgrüne bis smaragdgrüne Lsgg., welche beim Erkalten wieder zurückgehen. Die Vff. nehmen unter Vorbehalt an, daß ein Zerfall in zwei gleiche radikalartige Hälften vorliegt nach (VI.). Entsprechend PICCARD zeigen diese Lsgg. beim Verd. eine Abweichung vom BEERschen Gesetz. Bei längerem Erhitzen färben sich die Lsgg. bleibend gelb; aus solchen Lösungen kristallisiert eine anscheinend hochmolekulare Verb. Brom wird von grünen Nitrobenzollsgg. unter Entfärbung absorbiert, die grüne Farbe tritt aber sofort wieder auf bei Zugabe von Zinkstaub oder Kupferbronze. Die Empfindlichkeit gegen Luftsauerstoff ist geringer als bei den Triarylmethylen; wenn man aber in die grüne Lsg., beispielsweise in Benzoesäureester von 150°, einen Sauerstoffstrom einleitet, so geht die Farbe binnen wenigen Minuten in eine hellbraune über. Hydrochinon wird unter Umschlagen der Farbe der Lsgg. von Grün nach Hellgelb zu Chinon oxydiert, wie aus der Braunviolettfröbung mit Dimethylanilin (Rk. von R. PUMMERER angegeben) hervorgeht. Diese für ein Radikal mit dreiwertigem Kohlenstoff auffallenden Oxydationswrkgg. und die relativ geringe Luftempfindlichkeit lassen auf die Anwesenheit einer dem Methankohlenstoffatom benachbarten Ketogruppe (α -Ketomethyle nach PUMMERER und FRANKFURTER, Chem.-Ztg. 37. 1158) schließen. Die Verb. zeigt kein besonders charakteristisches Spektrum.



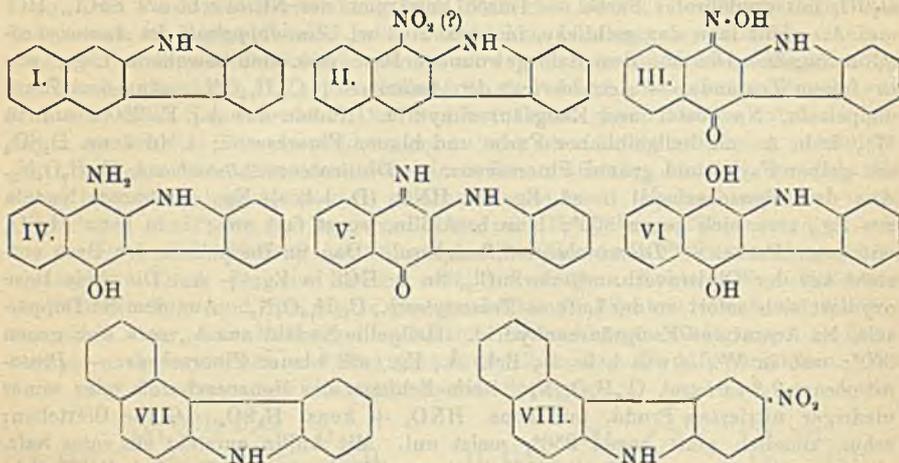
Benzylthiosalicylcarbonsäuremethyläthylester, $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{S}$ (IV.); aus Thiosalicylsäuremethylester, alkoh. KOH und Phenylbromessigsäureäthylester; prismatische Platten (aus Gasolin); F. 62–63°; II. in A., Ä. und Bzl.; geht, gel. in Ä., mit Na-Äthylat über in *2-Phenyl-3-oxythionaphthen*, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{OS}$ (III.); nicht sehr haltbare Nadeln (aus Gasolin); F. 103–104°; II. ohne Fluorescenz; I. in konz. H_2SO_4 gelbbraun, beim Erhitzen wird die Farbe vorübergehend grün. — 3-Benzoylverb., $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}$; Prismen (aus Lg.); F. 115–116°; II. in Ä., A. und Bzl., I. in konz. H_2SO_4 farblos, dann gelb. — *2,2'-Diphenylthioindigweiß*, $\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{S}_2$ (V.); aus *2-Phenyl-3-oxythionaphthen*, gel. in NaOH, und Ferricyankalium; schwach grünstichiggelbliche Prismen (aus Bzl.); F. 231°; wl. und farblos und unzersetzt in niedrig sd. Lösungsmitteln; I. in konz. H_2SO_4 mit schmutzigvioletter Farbe, welche beim Stehen oder Erwärmen in Grün und Braun übergeht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3879–85. 6/12. [22/11.] 1913. Chem. Lab. d. Akad. der Wissenschaften München.)

BLOCH.

F. Kehrmann, A. Oulevay und F. Regis, *Über Derivate des Benzo-2,3-carbazols und des Benzo-3,4-carbazols*. Die Acetylierung des Benzo-2,3-carbazols (I.) erfolgt durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und ZnCl_2 auf dem Wasserbade. Das Acetylderivat krystallisiert aus A. in undurchsichtigen Nadelchen vom F. 117° und in den von GRAEBE u. KNECHT beschriebenen durchsichtigen, langen Nadeln vom F. 121°. Beide Formen geben durch Umkrystallisieren ineinander über. Unl. in W., ll. in A., Bzl., Eg., Ä, Die Lsgg. fluorescieren schwach blau. — *Acetylverb. des Mononitrobenzo-2,3-carbazols*, $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_3$. Aus dem Acetylbenzocarbazol in Eg. mittels HNO_3 (D. 1,4). Gelbe Nadeln aus A. + Bzl., F. 224°; unl. in W., sonst wl. — *Mononitrobenzo-2,3-carbazol* (II.). Aus der Acetylverb. mit alkoh. KOH. Braunrote oder gelbliche Nadeln aus A. + Bzl., F. 248°; l. in konz. H_2SO_4 mit dunkelroter Farbe. — Durch Erwärmen der Nitroverb. mit SnCl_2 , HCl und A. erhält man das gelbliche, in verd. HCl wl. *Zinndoppelsalz des Aminobenzo-2,3-carbazols*. Die aus dem Salz gewonnene Base zers. sich sowohl in Lsg., wie in freiem Zustande. — *Acetylderivat der Aminoverb.*, $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{ON}_3$. Aus dem Zinndoppelsalz, Na-Acetat und Essigsäureanhydrid. Nadeln aus A.; F. 250°; unl. in W., l. in A. mit hellgelblicher Farbe und blauer Fluorescenz; l. in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz. — *Dinitrobenzo-2,3-carbazol*, $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_5$. Aus dem Benzocarbazol in sd. Eg. mit HNO_3 (D. 1,4) + Eg. Braunrote Nadeln aus Eg., zers. sich gegen 300°; l. in h. Anilin, sonst fast unl.; l. in konz. H_2SO_4 mit roter Farbe. — *Diaminobenzo-2,3-carbazol*. Das Sn-Doppelsalz der Base entsteht aus der Dinitroverb. mittels SnCl_2 , Sn u. HCl in Eg. + A. Die freie Base oxydiert sich sofort an der Luft. — *Triacetylverb.*, $\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{N}_3$. Aus dem Su-Doppelsalz, Na-Acetat und Essigsäureanhydrid. Hellgelbe Nadeln aus A., zers. sich gegen 300°; unl. in W., etwas l. in A., Bzl., Ä., Eg. mit blauer Fluorescenz. — *Pentanitrobenzo-2,3-carbazol*, $\text{C}_{16}\text{H}_6\text{O}_{10}\text{N}_5$. Beim Erhitzen des Benzocarbazols oder seiner niedriger nitrierten Prodd. mit konz. HNO_3 + konz. H_2SO_4 . Gelbe Blättchen; schm. ziemlich glatt gegen 256°; meist unl. Mit Anilin entsteht ein rotes Salz, ebenso mit verd., wss. Alkalien, die mit roter Farbe lösen. Das bei der Reduktion entstehende Amin ist äußerst oxydabel. — *p-Nitrobenzolazobenzo-2,3-carbazol*, $\text{O}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}:\text{N}\cdot\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}$. Aus dem Carbazol und diazotiertem p-Nitranilin in Eg. Rotviolette, messingglänzende Nadeln (aus A. + Bzl.); F. ca. 300°; ll. in Chlf., sonst wl. — *m-Nitrobenzolazobenzo-2,3-carbazol*, $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_4$. Rotviolette, schwach messingglänzende Nadeln, F. 224°. Gibt bei der Reduktion mit SnCl_2 + HCl in A. das Monoaminobenzo-2,3-carbazol. — Wie ULLMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 1697; C 98. II. 346) gezeigt hat, entsteht bei der trockenen Dest. von Phenylazimidonaphthalin das Benzo-3,4-carbazol (VII.); daneben werden stets geringe Mengen des Benzo-2,3-carbazols erhalten, das sich durch fraktionierte Krystallisation aus Eg. und Umkrystallisieren aus A. + Bzl. in reinem Zustande gewinnen läßt. Da das 3,4-Derivat beim Kochen sich nicht zu dem 2,3-Derivat isomerisieren läßt, so dürfte auch das letztere direkt aus dem Phenylazimidonaphthalin entstanden sein.

Derivate des Benzo-2,3-carbazolchinons. *Oxim* (III.). Aus dem Benzo-2,3-carbazolchinon in verd. NaOH mittels salzsauren Hydroxylamins. Gelbe Nadeln aus A., zers. sich gegen 260°; unl. in W., sonst zl.; l. in konz. H_2SO_4 mit roter Farbe; regeneriert beim Erwärmen mit HCl-haltigem A. das Chinon. — *Na-Salz*. Gelbe Nadeln. — *Aminophenol*, $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{ON}_2$ (IV.). *Diacetylderivat*. Durch Reduktion des Oxims in A. mittels SnCl_2 + HCl und nachfolgende Acetylierung des erhaltenen Sn-Salzes mittels Na-Acetat und Essigsäureanhydrid in Ggw. von etwas Zinktaub. Hellgelbe, grünlich fluorescierende Nadeln aus A., schm. unter vorhergehender teilweiser Zers. unscharf gegen 250°; unl. in W., ll. in A. und Eg. mit hellgelber Farbe u. blauer Fluorescenz. — *Chinonimid*, $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{ON}_2$ (V.). Die Verb.

mit *Benzo-2,3-carbazolchinquon*, $C_{16}H_{10}ON_2 + C_{16}H_9O_2N$, entsteht bei der Einw. von Luft auf das Sn-Salz des Aminophenols in alkoh. Lsg. Braune Nadeln; schm. unscharf gegen 290° ; unl. in W., wl. in Bzl., l. in A. mit goldgelber Farbe; die alkoh. Lsg. färbt sich mit HCl zunächst blutrot und entfärbt sich bei längerem Stehen, schneller beim Erhitzen unter B. des Chinons. — *Hydrochinon*, $C_{20}H_{15}O_4N$ (VI.). *Diacetylderivat*, $C_{20}H_{15}O_4N$. Beim Kochen des Chinons mit Essigsäureanhydrid, Na-Acetat, Eg. und etwas Zinkstaub. Hellgrün fluorescierende Nadeln aus A., schm. ziemlich scharf bei 244° ; unl. in W., zl. in A. und Eg.; wird durch alkoh. NaOH leicht verseift; die erhaltene gelbe Lsg. des Hydrochinons scheidet bald Chinon ab. Wird in alkoh. Lsg. durch $FeCl_3$ zum Chinon oxydiert. — *Derivate des Benzo-3,4-carbazols* (VII.). *Acetylderivat*. Aus dem Carbazol, Acetanhydrid u.



einem Körnchen $ZnCl_2$. F. 144° (nach dem Umkrystallisieren aus A.); wird leicht durch k., alkoh. NaOH verseift. — 3,4-Benzocarbazol, das noch etwas 2,3-Benzocarbazol enthält, wird zweckmäßig über die Acetylverb. gereinigt; da die Acetylverb. des 2,3-Isomeren im allgemeinen leichter l. ist, als die Acetylverb. des 3,4-Isomeren, bleibt die erstere in den Mutterlaugen der Krystallisation aus A. etc. — *Acetylverb. der Mononitroverb.*, $C_{18}H_{12}O_3N_2$. Aus dem Acetylbenzocarbazol in Eg. mittels HNO_3 . Gelbe Nadeln oder Blättchen aus Eg., F. 238° ; unl. in W., swl. in A., Bzl., Ä., l. in h. Eg. — *Mononitroderivat* (VIII.). Aus seiner Acetylverb. mittels alkoh. NaOH oder bei der Nitrierung des Carbazols mittels HNO_3 in Eg. Orangefarbene Nadeln aus A., F. 223° ; unl. in W., l. in A., Eg., Bzl. mit gelber Farbe. — *Monoaminoderivat*, $C_{16}H_{13}N_2$. Aus dem Nitroacetylderivat mittels $SnCl_2$, HCl und A. Schwach gefärbte, helle Krystalle aus A., F. 225° ; unl. in W., l. in A. mit blauer Fluorescenz, ll. in verd. Mineralsäuren. — *Diacetat*, $C_{18}H_{14}ON_2$. Nadeln, F. 283° ; unl. in W., l. in A. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3712—23. 6/12. [22/10.] 1913. Lausanne. Organ. Lab. d. Univ.) SCHMIDT.

Emil Fromm und Karl Martin, *Versuche zur Einführung von Selen in organische Verbindungen*. Entgegen der Angabe von BAUER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 92; C. 1913. I. 703) liefert *Benzanilid* beim Kochen mit Selen direkt *Phenylbenzoselenazol*, $C_{15}H_9SeN$ (I.). Farblose Nadeln aus A. oder Eg. F. 117° . — *Phenylbenzoselenazoltetrajodid*, $C_{15}H_9NJ_4Se$. Aus vorstehender Verb. mit Jod in Chlf. Grünschwarze, metallisch glänzende Krystalle. F. 84° . Spaltet mit Alkali leicht Jod ab. — *Phenylbenzoselenazoltetrabromid*, $C_{15}H_9SeNBr_4$ (II.). Analog mit

Decio Angeloni, *Beitrag zur Kenntnis einiger neuer Salze des Chinins, Euchinins, Aristochinins, Salochinins und Chinaphenins*. Nach einer Besprechung der Literatur beschreibt Vf. seine Verss. zur Herst. von Salzen des Chinins und seiner Derivate mit Salicylsäure, Acetylsalicylsäure (Aspirin), Anhydromethylen-citricodisalicylsäure (Novaspirin), Succindisalicylsäure (Diaspirin) und Salicylsalicylsäure (Diposal). Die Salze wurden alle nach derselben allgemeinen Methode hergestellt, durch Vermischen molekularer Lsgg. von Säure u. Alkaloid in Ä. Durch Vorverss. war die Löslichkeit der einzelnen Komponenten in Ä. festgestellt worden. 1000 cem Ä. lösen 35,7 g Acetylsalicylsäure, 8,6 g Anhydromethylen-citricodisalicylsäure, 4,0 g Succindisalicylsäure, 50,0 g Salicylsalicylsäure, 33,3 g Euchinin, 2,0 g Aristochinin, 2,5 g Salochinin und 20 g Chinaphenin. Qualitative Fällungsverss. beim Mischen der äth. Lsgg. ergaben die in nachstehender Tabelle wiedergegebenen Ergebnisse:

	Chinin	Euchinin	Aristochinin	Salochinin	Chinaphenin
Salicylsäure .	Nd.	Nd.	Trübung	—	Nd.
Aspirin . .	Nd.	—	—	Nd.	Nd.
Novaspirin .	Nd.	Nd.	Nd.	Nd.	Nd.
Diaspirin . .	Nd.	Trübung	—	—	Nd.
Diposal . .	Nd.	—	—	—	Nd.

1. Salicylsäure Salze. *Chininsalicylat*. Das neutrale Salz wurde durch Umsetzung des Chinindisulfats mit Natriumsalicylat in wss. Lsg. gewonnen. Der flockige Nd. wird über H_2SO_4 getrocknet und gepulvert. Gelbliches Pulver, das schon unter 100° unter Schwärzung schmilzt (F. des basischen Salzes 175°). Chinin-gehalt 53,63% (Theorie 54%). Die Verb. verliert beim Behandeln mit Ä. die gelbe Farbe, wird voluminös und geht in das basische Salz über. A. übt dieselbe Wrkg. aus. Durch Vermischen äth. Lsgg. der beiden Komponenten bildet sich nur das basische Salz, obwohl es nicht ausgeschlossen ist, daß sich zunächst das neutrale Salz bildet. — *Basisches Chinapheninsalicylat*. Durch Mischen der äth. Lsgg. als pastenartige M., die aus absol. A. + wenig Ä. krystallisiert. F. 125 bis 126° , swl. in k. W., wl. in w. W. Nach Lsg. in stark verd. HCl läßt sich die Salicylsäure quantitativ mit Ä. ausschütteln, die salicylsäurefreie Lsg. färbt sich mit $Cl + NH_3$ grün. Verss. zur Herst. des neutralen Salzes ergaben stets Mischungen desselben mit basischem Salz.

2. Acetylsalicylsäure Salze. Das basische Chininsalz wurde von SANTI beschrieben (Boll. Chim. Farm. 45. 557; C. 1906. II. 1205). Euchinin und Aristochinin geben keine Ndd. mit Acetylsalicylsäure, Salochinin nur in minimaler Ausbeute. Chinaphenin liefert ein öliges Prod., welches sich nach einiger Zeit unter B. von freier Salicylsäure und Essigsäure zers. — 3. Salze des Novaspirins. *Novaspirin und Euchinin*. B. des neutralen Salzes durch Mischen von Euchinin mit Novaspirin in äth. Lsg. Krystallpulver, F. 95° . Seine Lsg. in verd. A. gibt keine Salicylsäurerk. Nach dem Zers. mit KOH läßt sich Chinin leicht nachweisen, ebenso Salicylsäure und Citronensäure. Das basische Salz bildet sich leicht durch Vermischen der Komponenten in konz., alkoh. Lsg. Pentagonale Tafeln. F. 178° . Die wss.-alkoh. Lsg. färbt sich mit $FeCl_3$ schwach violett. — *Novaspirin und Aristochinin*. B. des neutralen Salzes in alkoh. Lsg. Amorpher Nd., F. $89-90^\circ$. — *Novaspirin und Salochinin*. In äth. Lsg. entsteht nur das neutrale Salz. Amorpher Nd., F. 116° . — *Novaspirin und Chinaphenin*. Neutrales Salz aus äth. Lsg. Krystalle, F. $118-120^\circ$. — 4. Salze des Diaspirins. *Chinin und Diaspirin*. a) Basisches Salz. Feinste Krystallnadelchen, F. 125° . — b) Neutrales Salz. Beim Vermischen molekularer äth. Lsgg. bildet sich ein amorphes

Salz, F. 98°, mit 4,42% N (Theorie 4,10% N). Die Verb. stellt aber eine Mischung von basischem und neutralem Salze dar. Unter Verwendung eines Überschusses der Säure gelang auch die Herst. des neutralen Salzes (4,09% N). — *Diaspirin u. Euchinin*. Es gelang nicht, ein reines Salz herzustellen, da während der nötigen, langen Krystallisationsdauer Zers. des Diaspirins unter Abscheidung von Salicylsäure eintrat. — *Diaspirin und Chinaphenin*. Das neutrale Salz bildet einen voluminösen, flockigen Nd., F. 116°. — 5. Salze des Diplosals. *Chinin und Diplosal*. Beim Vermischen der äth. Lsgg. entsteht zunächst kein Nd., innerhalb 12 Stdn. scheidet sich das basische Salz in Nadeln und Krystallwarzen aus. Gibt keine FeCl₃-Rk., F. 105°. — *Chinaphenin und Diplosal*. Das basische Salz bildet einen weißen Nd., F. 86°, dessen wss.-alkoh. Lsg. keine Salicylsäurerk. gibt. Die Herst. des neutralen Salzes gelang nicht. Stets wurden Mischungen des neutralen mit dem basischen Salze erhalten. (Boll. Chim. Farm. 52. 675–85. 30/9. [11/7.] 1913. Cesena. Chem. Lab. der Krankenhausapotheke.) GRIMME.

Physiologische Chemie.

Edmund O. von Lippmann, *Ein Vorkommen von Tartronsäure und Mesoxalsäure*. Vf. hat aus einer Substanz, welche vor Jahren von O. MITTELSTAEDT durch Behandeln eines sauren Sirups mit Zinkhydrocarbonat erhalten wurde, *Tartronsäure*, C₂H₄O₆ (F. 160° unter Zers.), u. *Mesoxalsäure*, C₃H₄O₆ (F. 120°), isoliert und durch die Ba-Salze identifiziert. Diese chemisch nahe verwandten SS. [Tartronsäure COOH·CH(OH)COOH u. Mesoxalsäure COOH·C(OH)₂·COOH] können durch Oxydation und Reduktion ineinander übergeführt werden und sind auch als Oxydationsprod. der Zuckerarten nachgewiesen worden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3862–64. 6/12. [24/11.] 1913.) JOST.

F. Traetta Mosca, *Lävulose in den Blättern von in Italien angebautem Kentuckytabak*. (Vgl. dazu AMPOLA und SCURTI, Staz. sperim. agrar. ital. 41. 668; C. 1909. I. 449.) Die von AMPOLA und SCURTI in den Tabaksblättern aufgefundene *Tabaccose* ist offenbar Lävulose. Allerdings gelang es auch Vf. nicht, diesen Zucker in reinem Zustande zu isolieren, jedoch ließen sich andere Kriterien für die Natur dieses Zuckers auffinden. Die vorher mit Ä. extrahierten Tabakblätter wurden bei gewöhnlicher Temp. dialysiert, bis das Dialysat FEHLINGSche Lsg. nicht mehr reduzierte. Die Lsg. wurde bei ca. 40 mm Hg eingedampft, der Rückstand mit Ä. gewaschen und in wss. Lsg. mit Tierkohle gekocht. Das resultierende Prod. dreht in wss. Lsg. links, reduziert stark FEHLINGSche Lsg., liefert ein *Phenylglucosazon*, C₁₈H₂₂O₄N₄, gelbe Krystalle, mkr. Nadeln aus sd. A., F. 204° bei raschem Erhitzen unter Zers., unl. in W., wl. in k. A., [α]_D²⁰ = –89,46° (0,0665 g Substanz in 25 ccm Essigsäure). Der Zucker gibt ferner die Lävulose-reaktion von SELIWANOFF und liefert ein in W. unl. Ca-Salz, aus welchem man bei der Zers. den linksdrehenden Zucker zurückerhält. (Gazz. chim. ital. 43. II. 428–30. 30/10. 1913. Rom. Chem. Inst. d. Univ.) CZENSNY.

Eugenio Heusch, *Einfluß der Phenole auf die amylolytische Wirkung der Malzextrakte*. Vf. prüfte polarimetrisch die hemmende bzw. fördernde Wrkg. von *Phenol*, *Resorcin*, *Phloroglucin* u. *K-Salicylat* auf die stärkelösende Fähigkeit von Malzextrakten. Die Wirkungsweise war keine einheitliche, je nach der Konzentration der Phenollsg. bald eine Hemmung, bald eine Förderung, bald gleichsinnig, bald differierend bei den verschiedenen Phenolen. (Arch. d. Farmacol. sperim. 16. 308–16. 1/10. 1913. Rom. Physiol.-chem. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

L. Michaelis und P. Rona, *Die Wirkungsbedingungen der Maltase aus Bierhefe*. I. Die Maltase ist nur in Form ihrer Anionen wirksam u. haltbar. Überschuß von Alkali zerstört das Ferment, wohl unter B. labiler zweiwertiger Anionen; stärkere Ansäuerung zerstört das Ferment unter gleichzeitiger Ausfällung eines nucleoproteidartigen Körpers. Das Fällungsmaximum, das den isoelektrischen Punkt des Nucleoproteids darstellt, dürfte mit einiger Wahrscheinlichkeit auch der isoelektrische Punkt des Fermentes sein. Das Wirkungsoptimum der Maltase entspricht $p_H = 6,1-6,8$, also einer gerade eben sauren Rk., ganz verschieden von der der Invertase; das Optimum der letzteren ($p_H = 4,5$) stellt für die Maltase schon eine Rk. völliger Unwirksamkeit und Zerstörung des Fermentes dar; ein weiterer fundamentaler Unterschied gegen Invertase ist, daß von der Maltase nur die Anionen, von der Invertase nur die unelektrischen Moleküle wirksam sind; daß die Invertase bei jeder $[H^+]$ glatt l. ist, die Maltase in ihrem isoelektrischen Punkt gefällt wird; daß Invertase von Kaolin so gut wie gar nicht, Maltase ziemlich bedeutend adsorbiert wird. (Biochem. Ztschr. 57. 70—83. 17/10. [20/9.] 1913. Berlin. Biochem. Lab. d. Krankenh. am Urban.) RONA.

Zenon Wierzchowski, *Über das Auftreten der Maltase in Getreidearten*. Ebenso wie im Maismehl (vgl. Biochem. Ztschr. 56. 209; C. 1913. II. 2142) findet sich auch in anderen Mehlartern die Maltase nach Extraktion des Mehles im ungelösten Rückstand, während die Diastase vom W. gel. u. entfernt wird. Roggen, Gerste, Weizen und Hafer enthalten nur wenig Maltase, Hirse, Mais und Buchweizen sind reich daran. Die erste Gruppe gibt an W. das Ferment überhaupt nicht ab, die zweite nur in sehr geringer Menge. Der Verlauf der Stärkehydrolyse durch die verschiedenen Maltasepräparate stimmt mit dem beim Maismehl beobachteten überein. Bewahrung des Jodstärkevermögens während des ganzen Verlaufs der Einw. und direkte B. von Glucose ohne dextrinartige Zwischenprodd. — Je feiner das maltasehaltige Mehl, umso intensiver seine Wrkg. (Biochem. Ztschr. 57. 125—31. 17/11. [7/10.] 1913. Lemberg. Mykolog. Inst. d. Techn. Hochschule.) RIESSER.

R. Chodat und K. Schweizer, *Über die desamidierende Wirkung der Tyrosinase*. Aminoessigsäure in schwach alkal. Lsg. (Kalkwasser) liefert unter der Einw. von Tyrosinase nach kurzer Zeit die SCHRÛYVERsche Rk. auf Formaldehyd. Bei der Farbrk. die bei der Einw. von Tyrosinase auf p-Kresol in Ggw. von Aminosäuren erhalten wird, scheint ebenfalls die B. von Aldehyden unter Abspaltung von NH_3 eine Rolle zu spielen. Verss. über die Einw. von Tyrosinase auf Glykokoll, Phenylglykokoll und Alanin bei Ggw. von p-Kresol (unter antiseptischen Kautelen) ließen die Entstehung von NH_3 erkennen. Im Glykokollvers. ließ sich Formaldehyd nachweisen, im Vers. mit Phenylglykokoll entstand starker Geruch nach Benzaldehyd. Zusatz von Pepton u. von Glucose hemmt die Desamidierung.

Einige Verss. wurden zur Prüfung der Frage angestellt, ob das auch von den Vff. im Destillat belichteter (nicht aber beschatteter) Blätter festgestellte Formaldehyd einer Lichtsynthese oder der Desamidierung des Glykokolls entstammt. Die normale, schwache Formaldehydbildung aus Glykokoll im Licht bei Ggw. von Chlorophyll und Abwesenheit von CO_2 wird durch Zusatz von Tyrosinase stark gefördert. Diese summierte Wrkg. von Chlorophyll und Tyrosinase wird auch im Dunkeln ausgelöst. Die Formaldehydbildung in den belichteten grünen Blättern ist aber gerade durch ihr Fehlen im Dunkeln charakterisiert, dürfte also mit der Tyrosinasechlorophyllwrkg. nicht identisch sein. (Biochem. Ztschr. 57. 430—36. 28/11. [24/10.] 1913.) RIESSER.

L. Rosenthaler, *Über chinesischen Fenchel*. Der chinesische Fenchel, welcher kleiner ist und einen weniger feinen Geruch besitzt, als der deutsche Fenchel, stammt von einer kleineren Rasse des *Foeniculum vulgare*. Der morphologische u. anatomische Bau des chinesischen Fenchels zeigt keine wesentlichen Unterschiede gegenüber der deutschen Droge. In seiner chemischen Zus. unterscheidet sich der chinesische Fenchel von demjenigen, dessen Analyse von J. KÖNIG mitgeteilt wird, durch einen niedrigeren Gehalt an N-Substanz (2,67 u. 0,57% gegenüber 17,15 u. 4,79%) u. einen höheren Gehalt an Rohfaser u. Alkohollöslichem (21,33 u. 37,14% gegenüber 14,50 und 13,45%). (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 23. 570—76. [2/10. 1913.] Straßburg. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

F. Tutin und W. J. S. Naunton, *Untersuchungen über die Bestandteile der Aloe*. Die Vf. konnten nach näher beschriebener Verf. aus Curaçaoaloe neben wenig äth. Öl (ca. 1/100) folgende wohlcharakterisierte Verb. isolieren: *Aloemodin*, $C_{16}H_{10}O_8$, F. 225°, dessen Benzoylderivat, *Tribenzoylaloeemodin* bei 233—234° schmilzt. — Geringe Mengen einer *Fettsäure*, F. 75—78°, einer *glucosidischen Verb.*, dessen Zucker ein δ -Phenylglucosazon, F. 212°, liefert. — *p-Cumarsäure*, $C_9H_8O_3$, F. 204—205°, u. *Zimtsäure*, $C_9H_8O_3$, F. 231—232°. — Außerdem wurden geringe Mengen einer anderen *aromatischen Säure* isoliert, die mit $FeCl_3$ eine violette Farbenrk. gibt. Der Vers., sie als Salicylsäure zu identifizieren, gelang wegen Substanzmangels nicht. (Pharmaceutical Journ. [4] 37. 836. 6/12. 1913. London E. C. WELLCOME Research Lab.) GRIMME.

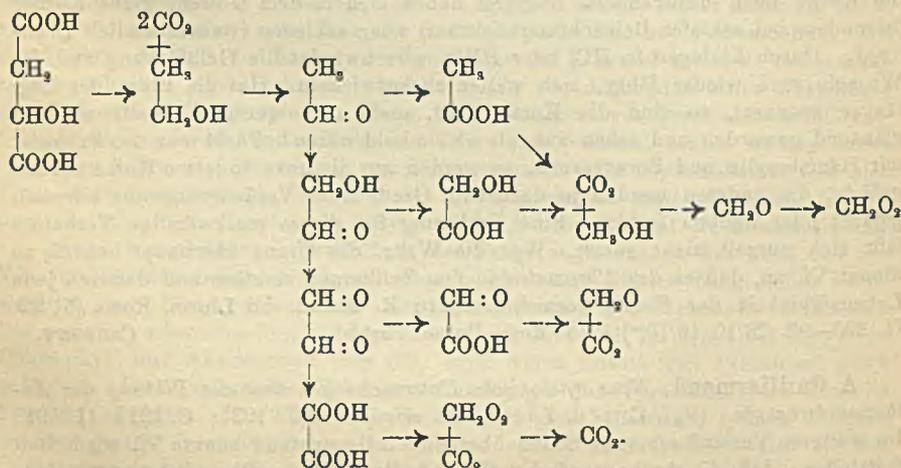
C. Acqua, *Die durch Uran in der Pflanzenzelle hervorgerufene Degeneration der Zellkerne*. (Vgl. Arch. d. Farmacol. sperim. 14. 81; C. 1912. II. 1471.) Zur Entscheidung der Frage, ob die spezifische Wrkg. des Urans auf der Zerstörung des Zellkernes beruht oder nicht, und worin überhaupt die Einw. besteht, hat Vf. das Verhalten der Wurzelspitzen von *Triticum sativum* untersucht. Beim Einbringen der Pflanzen in eine wss. Lsg. von *Uranylnitrat* 1 : 10000 hört das Wachstum der jungen Wurzeln alsbald auf und ihre Spitzen färben sich gelb. Die mkr. Unters. der Zellkerne des Meristems ergibt je nach der Dauer des Verweilens in der Lsg. eine verschiedene starke Veränderung der Kerne. Im ersten Stadium sind die Kerne noch unverändert, dagegen haben sich in dem Gewebe gelbe Körner (besonders bei schiefer Beleuchtung sichtbar) ausgeschieden (wahrscheinlich *Uran-oxyd*). Durch Einlegen in HCl oder HNO_3 verschwindet die Gelbfärbung und die Wurzeln sind wieder fähig, sich weiter zu entwickeln. Hat die Einw. der Lsg. länger gedauert, so sind die Kerne glatt, mehr oder weniger kugelförmig und glänzend geworden und sehen aus, als ob sie hohl wären. Färbt man das Präparat mit Hämatoxylin und Boraxcarmin, so werden nur die unveränderten Kerne normal gefärbt, die anderen werden je nach dem Grade ihrer Veränderung nur schwach gefärbt oder bleiben farblos. Eine Erklärung für dieses merkwürdige Verhalten läßt sich zurzeit nicht geben. Was die Wrkg. des Urans überhaupt betrifft, so nimmt Vf. an, daß es das *Chromatin* in den Zellkernen zerstört und dadurch jede Lebensfähigkeit der Kerne vernichtet. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22. II. 390—92. 26/10. [6/10.*] 1913. Rom. Botan. Inst.) CZENSNY.

A. Guilliermond, *Neue cytologische Untersuchungen über die Bildung der Anthocyanfarbstoffe*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1924; C. 1913. II. 591.) Im weiteren Verlauf seiner Arbeiten über diesen Gegenstand konnte Vf. wiederholt feststellen, daß die Anthocyanfarbstoffe und die farblosen Phenolkörper stets das Prod. der Tätigkeit der Mitochondrien sind. Es ergab sich ferner, daß die Anthocyanfarbstoffe im allgemeinen direkt als *Farbstoffe inmitten der Mitochondrien* ent-

stehen, daß sie aber auch, und zwar ziemlich häufig indirekt zuerst als farblose Phenolverb. gebildet werden können, die sich dann nach u. nach im Laufe ihrer Entw. im Mitochondrium in Farbstoffe verwandeln. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 1000—2. [24/11.* 1913].) DÜSTERBEHN.

Raoul Combes, *Experimentelle Darstellung eines Anthocyans, welches mit dem sich in den roten Herbstblättern bildenden identisch ist, ausgehend von einer aus den grünen Blättern extrahierten Verbindung.* (Forts. von C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 886; C. 1912. I. 40.) Unterwirft man die aus den grünen Blättern von *Ampelopsis hederacea* extrahierte gelbbraune Verb. in alkoh. Lsg. der Einw. von naszierendem H (Na-Amalgam u. verd. HCl), so geht dieselbe in das in den roten Blättern der genannten Pflanze enthaltene, natürliche Anthocyan über. Das synthetische, wie das natürliche Anthocyan bilden purpurrote, zu Rosetten gruppierte Nadeln, die sich auf dem MAQUENNESchen Block bei 165° zu zers. beginnen und bei 212—215° schm., während die gelbbraune Verb. sich bei 182° zu zers. beginnt und bei 226—229° schm. Die beiden Anthocyane sind in W. leichter l., als die gelbbraune Verb.; ihre verd. alkoh. Lsg. ist schwach violettrosa gefärbt und wird auf Zusatz von einem Tropfen HCl lebhaft rosa, durch Natronlauge oder NH₃ grün, weiterhin gelbbraun gefärbt und durch Ba(OH)₂ orangegelb gefärbt. Beide Anthocyane werden durch neutrales Bleiacetat grün, durch basisches Bleiacetat gelblichgrün, durch FeCl₃ schwärzlichgrün gefärbt. ZnSO₄, CuSO₄, Antipyrin und Kaffein erzeugen mit den Anthocyanen keine Ndd. Beide Anthocyane geben in wss. oder alkoh. Lsg. mit Na-Disulfit vollkommen farblose Lsgg., in denen durch H₂SO₄ die Rosafärbung wieder hervorgerufen wird. — Die *B. des Anthocyans* in den Blättern beruht also nicht auf einem Oxydations-, sondern auf einem Reduktionsvorgang. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 1002—5. [24/11.* 1913].) DÜSTERBEHN.

H. A. Spoehr, *Photochemische Vorgänge bei der diurnalen Entsäuerung der Succulenten.* Die im Saft der Succulenten, insbesondere der Kaktusarten enthaltene *Äpfelsäure* wird im Sonnenlicht bei Ggw. des Luft-O unter CO₂-Entw. zersetzt; der Vorgang wird durch die Ggw. anorganischer Salze stark katalytisch beschleunigt. Reine wss. Äpfelsäure liefert bei der Bestrahlung mit Sonnenlicht



oder einer Hg-Bogenlampe bei Luftdurchleitung Formaldehyd, Acetaldehyd, CO₂, Ameisensäure, Essigsäure, Glykolsäure u. Oxalsäure. Zur Aufklärung der Reaktions-

folge bei diesem Prozeß dienten folgende Verss. *Acetaldehyd* liefert bei der Belichtung in Ggw. von CaCO_3 , viel CO_2 , Ameisensäure, Essigsäure und ein wenig Oxalsäure. Aus *Essigsäure* entstehen Formaldehyd und Ameisensäure, aber keine Spur Oxalsäure; aus *Glyoxal*, neben viel CO_2 , Formaldehyd, Ameisensäure u. Oxalsäure; aus *Glykolsäure* CO_2 , Formaldehyd, Ameisensäure u. keine Oxalsäure. Der Befund von Formaldehyd als photolytisches Zers.-Prod. verschiedener organischer SS. zeigt wiederum, mit wie geringem Recht der Befund von *Formaldehyd in grünen Pflanzen* als Beweis der BAEYERSchen Assimilationstheorie dienen kann. Für den Abbau der Äpfelsäure nimmt Vf. auf Grund seiner Versuchsergebnisse den Verlauf nach dem Schema auf S. 158 an.

Verss., in wss. CO_2 -Lsgg. durch H_2 bei Sonnenbestrahlung Formaldehyd zu gewinnen, mißlingen stets. Ameisensäure konnte zwar unter gewissen Bedingungen erhalten werden, niemals aber Formaldehyd. (Biochem. Ztschr. 57. 95—111. 17/11. [24/9.] 1913. Tucson. Arigona. U. S. A. CARNEGIE Inst. of Washington. Desert Lab.)
RIESSER.

Karl Landsteiner und Emil Prasek, *Über Säureflockung der Blutstromata*. Es lassen sich zwischen den Stromata verschiedener Blutarten zum Teil beträchtliche Unterschiede in der Ausflockung der S. auffinden. Die Differenzen liegen außerhalb der Breite der individuellen Unterschiede und bleiben bestehen, wenn verschiedenartige Säuren angewandt werden. Die Flockung durch Erwärmung dargestellter und nativer Stromata ist etwas verschieden, doch sind auch bei den nicht erhitzten Stromata ganz ähnliche Artunterschiede nachweisbar; auch durch Kochen der Stromata werden die Unterschiede nicht aufgehoben.

Die Abhandlung macht zugleich auf die Bedeutung der nachgewiesenen Artunterschiede bei der Säureflockung von Antigenen für die elektrochemische Hypothese der Immunrk. aufmerksam. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. Tl. 20. 137—45. 24/11. [17/9.] 1913. Wien. Wilhelminenspital.)
PROSKAUER.

Shuzo Kozawa, *Eine Sonderstellung der menschlichen Blutkörperchen in der Durchlässigkeit für Monosaccharide*. Vorläufige Mitteilung. Blutkörperchen von Mensch, Katze, Kaninchen, Meerschweinchen, Hammel, Rind, Schwein, Ziege und Pferd wurden in den isotonischen Lsgg. verschiedener nicht lipotroper Stoffe — Mannit, Dulcit, Galaktose, Glucose, Mannose, Sorbose, Fructose, Methylglucose, Methylgalaktosid, Adonit, Arabinose, Xylose, Rhamnose, Glucoheptose, Lactose, Maltose, Saccharose, Glykokoll, Alanin, brenztraubensaures Na, Na-Tartrat u. Na-Acetat im Hämatokriten zentrifugiert. Von den Blutkörperchen der 9 Tierarten verhielten sich allein die der Menschen wie durchlässig, und dies allein gegenüber den einfachen Zuckern. Die Durchlässigkeit indizierte sich durch Volumzunahme. Chemische Analysen bestätigten diese osmotischen Befunde. (Zentralblatt f. Physiol. 27. 793—95. 18/10. 1913. Kiel. Physiol. Inst. d. Univ.)
GUGGENHEIM.

P. György, *Beiträge zur Permeabilität der Blutkörperchen für Traubenzucker*. Es sollte der Versuch gemacht werden, durch verschiedenartige Mittel — Änderung der H-Ionenkonzentration, Hämolytica, Neutralsalze — die für Zucker nicht permeablen Blutkörperchen des Hammels permeabel zu machen. Der Vers. ist, trotz vielfacher Variation der Bedingungen, nicht geglückt. Es bleibt fraglich, ob die großen Unterschiede in der Permeabilität der Blutkörperchen verschiedener Tierarten lediglich auf Verschiedenheiten des Mediums beruhen. (Biochem. Ztschr. 57. 441—55. 28/11. [24/10.] 1913. Berlin. Biochem. Lab. d. Städt. Krankenh. am Urban.)
RIESSER.

T. Kumagai, *Das Verhalten der Maltase im Blutserum des hungernden und gefütterten Tieres*. Im Hunger ist die Spaltung der Maltose durch das Blutserum

des Hundes beschleunigt, und Mengen des Serums, die beim gefütterten Tiere bereits unwirksam sind (0,001, bezw. 0,00064 ccm) wirken im Hunger noch spaltend. Es scheint also im Hunger die *Maltase* des Blutes vermehrt zu sein, wie schon durch die Verss. von KUSUMOTO (Biochem. Ztschr. 14. 217; C. 1909. I. 90) wahrscheinlich gemacht war. (Biochem. Ztschr. 57. 375—79. 28/11. [21/10.] 1913. Breslau. Chem. Abt. d. physiol. Inst.)

RIESSER.

Leo Adler, *Keimdrüsen und Jod*. (Vorläufige Mitteilung.) Verss. an Temporarienlarven hatten gezeigt, daß Zusatz von Na-Jodaluminat und Peptonum jodatum zur Kulturflüssigkeit Wachstumsveränderungen hervorruft, welche anscheinend durch Keimdrüsenveränderung bedingt waren. Zur Feststellung dieser Tatsache wurden die gleichen Jodpräparate an Meerschweinchen und Kaninchen verabreicht. Es ergab sich dabei, daß jodbehandelte Männchen unfähig waren, unbehandelte Weibchen zu schwängern, u. umgekehrt konnten jodbehandelte Weibchen von unbehandelten Männchen nicht geschwängert werden. Werden die verabreichten J-Präparate nach ihrem J-Gehalt auf KJ umgerechnet, so dürften etwa 0,08 g KJ pro kg Kaninchen an 8—10 Tagen verabreicht genügen, um Sterilität zu erzeugen. In beiden Fällen scheint es sich um eine Hemmung der Keimdrüsen-tätigkeit zu handeln. (Zentralblatt f. Physiol. 27. 844—46. 7/11. [1/11.] 1913. Schöneberg. Pathol. Inst. d. Schöneberger Krankenhauses.)

GUGGENHEIM.

Hugh Mac Lean, *Die Phosphatide des Herzens und anderer Organe*. Die Resultate der Unters. werden in der vom Vf. gegebenen Zusammenfassung in folgenden Sätzen dargelegt. Es ist durchaus unnötig, Herzgewebe erst mit Ä. u. dann mit A. zu extrahieren, wie es ERLANDSEN (Ztschr. f. physiol. Ch. 51. 71; C. 1907. I. 1141) empfiehlt; denn das Phosphatid des Ä.-Auszuges ist genau dasselbe wie das des A.-Auszuges, nämlich *Lecithin*. Dasselbe trifft auch für die Niere und den quergestreiften Muskel zu. Das durch Ä. extrahierte Lecithin enthält allerdings eine N-haltige Beimengung, die in Lecithin II. ist und durch die üblichen Prozesse: Lsg. in Ä., Fällung durch A. usw. nicht abgetrennt werden kann.

Um das Lecithin von dieser Beimengung zu befreien, wird der Rohauszug mit W. emulgiert und dann mit Aceton versetzt. Das Lecithin scheidet sich ab, die Beimengungen (neben einer nicht identifizierten N-haltigen Substanz wurden Carmin und Kreatin festgestellt) bleiben in Lsg. Außer Lecithin und Cuorin enthält der Herzmuskel eine Spur eines Diaminomonophosphatids vom F. 184—185°, das den von STERN und THIERFELDER (Ztschr. f. physiol. Ch. 53. 379; C. 1907. II. 1352) und von THUDICHUM beschriebenen Substanzen sehr ähnlich ist. Auch das in den Nieren vorkommende Diaminomonophosphatid scheint mit dem aus dem Herzen isolierten identisch zu sein. Vielleicht rührt dieses Phosphat von nervösen Elementen des Herzens her. (Biochem. Ztschr. 57. 132—42. 17/11. [24/9] 1913. London. Chem.-Pathol. Inst. d. St. Thomas-Hospit.)

RIESSER.

Francesco Marras, *Die Einheit und Polyvalenz des Trypsins studiert mit der Präcipitations- und Komplementablenkungsmethode*. Die nach intravenöser Injektion aktiver u. inaktivierter Trypsinlsgg. erhaltenen Immunsereen zeigten die Präcipitin- und Komplementablenkungsreaktion gegenüber aktiven u. inaktivierten Trypsinlsgg. in gleicher Weise. Diese Befunde lassen sich in Übereinstimmung mit den Befunden FERMI'S (Arch. d. Farmacol. sperim. 15 und 16; C. 1913. II. 1931) im Sinne einer *Polyvalenz des Trypsins* deuten. (Arch. d. Farmacol. sperim. 16. 299—307. 1/10. 1913. Sassari. Hygien. Inst. d. Univ.)

GUGGENHEIM.

H. M. Vernon, *Die Autokatalyse des Trypsinogens*. (Vorläufige Mitteilung.) Die Hypothese, daß die Umwandlung des Trypsinogens in Trypsin ein autokatalytischer Prozeß sei (vgl. Journ. of Physiol. 29. 302; C. 1903. I. 1234) wurde mit Hinblick auf die andersartige Erklärung von MELLANBY und WOOLEY (Journ. of Physiol. 45. 370; C. 1913. I. 823) durch weitere Verss. gestützt. Es zeigte sich dabei, daß die aktivierende Kraft einer Trypsinlösung erheblich größer ist als die einer Enterokinase. Eine 4%ige Trypsinlag. aktiviert etwa so schnell wie eine 9,1%ige Enterokinase. Spontan aktives Trypsin, welches frei von Enterokinase war, vermochte inaktiven Saft in kurzer Zeit zu aktivieren. (Zentralblatt f. Physiol. 27. 841—43. 1/11. [13/9.] 1913.) GUGGENHEIM.

P. Rona und F. Arnheim, *Beitrag zur Kenntnis des Erepsins*. Erepsin verhält sich in seinen Wirkungsbedingungen dem Trypsin ähnlich. Wie beim Trypsin, so sind beim Erepsin die Anionen die proteolytisch wirksamen Teile. Das Optimum liegt ca. bei $[H^+] = 2 \cdot 10^{-8}$; die Säuredissoziationskonstante beträgt $1,2 \cdot 10^{-6}$. Es besteht also bezüglich dieser Konstanten eine geringe, aber sicher nachweisbare Differenz gegenüber dem Trypsin. — Ferner ergibt sich, daß die optimale Rk. der Erepsinwrkg. mit der H-Ionenkonzentration des Darmsaftes bei Hunden ($[H^+] = 0,2-5 \cdot 10^{-6}$), wie sie AUERBACH und PICK elektrometrisch bestimmt haben, gut übereinstimmt. (Biochem. Ztschr. 57. 84—94. 17/11. [9/10.] 1913. Berlin. Biochem. Lab. d. städt. Krankenh. am Urban.) RONA.

Wilhelm Stepp, *Fortgesetzte Untersuchungen über die Unentbehrlichkeit der Lipide für das Leben*. Über das Verhalten der lebenswichtigen Stoffe zu den Lipoidextraktionsmitteln. Vf. kommt auf Grund seiner Unterss. zu folgenden Ergebnissen: Ein Gemenge von Lipoiden, bestehend aus Lecithol, Cholesterin, Kephalin, Cerebron und Phytin vermag nicht die einer Nahrung durch Alkohol-Ätherextraktion entzogenen Stoffe zu ersetzen. — Fütterungsverss. mit alkohol-ätherextrahierter Nahrung mit Zusatz von Lipoidfraktionen ergab folgendes Resultat: Zusatz von primärem Acetonextrakt aus Eigelb zu lipoidfreier Nahrung ist wirkungslos, ebenso Zusatz von sekundärem Alkoholextrakt. Primärer Alkoholextrakt aus Eigelb hingegen ergänzt das lipoidfreie Futter zu einem vollwertigen. Aus Eigelb gehen also die lebenswichtigen Stoffe in den Alkohol hinein, hingegen nicht in das Aceton. Extrahiert man primär mit Aceton, so geht ein Teil der lebenswichtigen Stoffe in Lsg., ein Teil bleibt zurück. Die acetonlös. Stoffe sind auch alkohollöslich. Extrahiert man ein für Mäuse ausreichendes Futter 9 Tage mit Ä., so hat das auf die Vollwertigkeit des Futters keinen Einfluß: alle Tiere bleiben am Leben. Fett ist also ein für Mäuse völlig entbehrlicher Nahrungsstoff. Extrahiert man ein Futter 6 Tage mit A., so gehen alle damit ernährten Tiere zugrunde. Die lebenswichtigen Stoffe werden also durch den Ä. nicht extrahiert, sie sind jedoch leicht durch A. herauszulösen. (Ztschr. f. Biologie 62. 405—17. 13/11. [7/8.] 1913. Gießen. Mediz. Klinik.) RONA.

T. Kumagai, *Versuche über die Antigenwirkung der Kohlenhydrate*. Die Verss. enthalten wichtige Beiträge zur Frage der immunisatorischen B. von *Invertin* im Blut nach Injektion gewisser Kohlenhydrate. In Vorverss. wurde festgestellt, daß normales Hammelserum keine hemmende Wrkg. auf *Invertin* (aus Darmschleimhaut) ausübt. 1,5% NaF wirkt hemmend, 0,5% NaF wirkt ebensowenig wie Toluol. Die Stärke der invertierenden Wrkg. des durch Venenpunktion gewonnenen Serums auf Rohrzucker wurde polarimetrisch gemessen. Injiziert man jungen Hunden eine Zeitlang kleine Mengen Rohrzucker, wie es WEINLAND in seinen grundlegenden Versuchen (Ztschr. f. Biologie 47. 279) getan hat, oder auch größere Mengen

subcutan, so ist nach 12—15 Tagen Invertin im Blute nachweisbar. An ausgewachsenen Hunden und Kaninchen erhielt Vf., im Gegensatz zu den Angaben von ABDERHALDEN und KAPFBERGER (Ztschr. f. physiol. Ch. 69. 23; C. 1910. II. 1828), mit kleinen Dosen Rohrzucker keine Invertinbildung. Wurden indessen große Mengen injiziert (intravenös oder subcutan), so wurde nach einiger Zeit ein sehr stark wirksames Serum erhalten. Auffallend war die starke Linksdrehung, die bei der Einw. dieses Serums auf Rohrzucker auftrat, und die durch Inversion allein nicht erklärbar war. Besondere Verss. deckten die Tatsache auf, daß nicht nur eine Spaltung des Rohrzuckers durch das Serum bewirkt wurde, sondern daß außerdem Glucose in Lävulose verwandelt wird. Nach längerer Einw. des wirksamen Serums auf Traubenzucker geht die zuerst entstehende Linksdrehung wieder in Rechtsdrehung über, und in analoger Weise wirkt das Serum auch auf reine Lävulose unter B. einer rechtsdrehenden Substanz. Letztere ist ein Disaccharid und läßt sich rein darstellen.

Rohrzuckerimmunserum spaltet auch *Milchzucker*; die entstehende Dextrose wird weiter in Lävulose umgewandelt. *Galaktose* wird unter Zunahme der Rechtsdrehung angegriffen. Die *Maltasewrkg.* des Rohrzuckerimmunserums ist nicht gesteigert. Auch die Spaltung der I. Stärke ist im Immunserum meist erheblich erhöht. Doch scheint die B. der *Diastase (Amylase)* von anderen Bedingungen abzuhängen als die des Invertins. Einige Sera wirkten auch erst nach mehrstdg. Stehen bei Zimmertemp., so daß anscheinend eine Proamylase vorlag. — Die antigene Wrkg. des Rohrzuckers ist, wie die mannigfaltige Wrkg. zeigt, nicht im strengen Sinne spezifisch.

Die Wrkg. des Rohrzuckerimmunserums auf Rohrzucker wie auf dessen Spaltungsprodd. verschwindet nach einiger Zeit beim Stehen bei Zimmertemp. und wird durch Zusatz von Normalserum wieder hergestellt. $\frac{1}{2}$ -stdg. Erwärmen auf 55—57° schwächt die Invertinwrkg. stark; Zusatz von Normalserum wirkt reaktivierend. Auch die Amylasewrkg. verschwindet nach einigen Tagen zum Unterschied von der Amylase des normalen Serums, die wochenlang bei 37° ohne Abschwächung sich hält. Auch gegenüber der Wärmewrkg. unterscheidet sich Immunamylase von der Normalamylase. Erstere wird bei 48° geschwächt und bei 57° wirkungslos, letztere kann $\frac{1}{2}$ Stde. auf 57° erwärmt werden, ohne Abschwächung zu erleiden. Auch die durch Erwärmen abgeschwächte Amylase kann durch Zusatz von normalem Serum ihre volle Wrkg. wieder erlangen.

Sowohl normales Serum, wie Immunserum bilden mit einer Stärke-NaCl-Lsg. im Brutschrank einen Nd., dessen B. mit der Abnahme der Jodstärkerk. parallel geht. Es scheint sich um eine lockere Verb. von Eiweiß mit Stärke zu handeln.

Auch eine passive Immunisierung mit dem Rohrzuckerimmunserum gelang leicht und mit vollem Erfolg. Die Fermentwrkkg. im passiv immunisierten Tier waren ebenso stark wie im Serum des aktiv immunisierten. Die Immunisierung bewirkte also eine Neubildung der Immunkörper im passiv immunisierten Tiere. Auch durch Erhitzen inaktiviertes Serum bewirkt die passive Immunisierung.

Heterologe passive Immunisierung des Hundes mit Rohrzuckerimmunserum des Kaninchens gelang ebenfalls ohne weiteres. Sogar bei fortlaufender passiver Immunisierung durch 5-malige Weiterübertragung wurden jedesmal die typischen Reaktionskörper hervorgerufen.

Verss. mit anderen Kohlenhydraten ergaben folgendes. Durch Stärke, Maltose und Dextrose konnte nur die diastatische Wrkg. des Serums mehr oder weniger gesteigert werden. Nach Injektion von Lävulose, Lactose und Galaktose dagegen enthielt das Serum auch Invertin neben vermehrter Amylase, wandelte Dextrose in Lävulose um und führte diese in das Disaccharid über. (Biochem. Ztschr. 57. 380 bis 413. 28/11. [21/10.] 1913. Breslau. Chem. Lab. des physiol. Inst.) RIESSER.

Aristides Kanitz, *Bezüglich der Reaktionskinetik der Glucolyse*. Die Angabe von R. O. HERZOG (OPPENHEIMER, „Fermente“, 4. Aufl., 2. Bd.), daß nach VANDEPUT die Glucolyse im Blut als Rk. I. Ordnung zu verlaufen scheint, bedarf einer Korrektur insofern, als Vf. es war, der in einem Referat der Arbeit von VANDEPUT (Zentralbl. f. Biochem. u. Biophys. 10. 744) aus den Resultaten dieses Forschers die Geschwindigkeitskonstante der Rk. berechnet und erkannt hat, daß die Glucolyse wie eine einfache chemische Rk. erster Ordnung verläuft. (Biochem. Ztschr. 57. 437—40. 28/11. [29/10.] 1913.)
RIESSER.

J. Markoff, *Fortgesetzte Untersuchungen über die Gärungsprozesse bei der Verdauung der Wiederkäuer und des Schweines*. (Vgl. Biochem. Ztschr. 34. 210; C. 1911. II. 1701.) Mit verbesserter Methodik, insbesondere unter Zuhilfenahme der Blutgaspumpe (bezüglich Beschreibung und Abbildung der Apparatur muß auf das Original verwiesen werden) wurde in umfangreichen Versuchsreihen die Gärung im Magendarmkanal bei Rindern und Schweinen studiert. Solange die M. alkal. reagiert, gehen die Kohlenhydrate in SS. vom mittleren Mol.-Gew. der Buttersäure über. Die hierbei in Form brennbarer Gase und von Gärungswärme auftretenden Energieverluste wurden mit genügender Genauigkeit ermittelt. Weiterhin wurde die Verteilung der Gärung auf die einzelnen Abschnitte des Verdauungskanals beim Wiederkäuer und beim Rind festgestellt. Auch wurden genügend genaue Zahlen für den Einfluß der II. Kohlenhydrate, sowie der Amide und Peptone auf die Gärungsprozesse gewonnen. Bezüglich der zahlreichen Einzelergebnisse, muß auf das Original verwiesen werden. Erwähnt sei der Befund, daß der Speichel des Rindes keine diastatische Wrkg. ausübt. (Biochem. Ztschr. 57. 1—69. 17/11. [30/8.] 1913. Berlin. Tierphysiol. Inst. d. Landw. Hochschule.)
RIESSER.

Otto Rammstedt, *Die chemische Zusammensetzung einiger Maismehlprodukte und die Verdaulichkeit ihrer Stickstoffsubstanzen in Pepsin-Salzsäure, verglichen mit der Verdaulichkeit der Stickstoffsubstanzen verschiedener anderer Cerealien und Leguminosen*. Vf. gibt die Resultate seiner Analysen in Tabellen wieder, aus denen hervorgeht, daß der Mais u. seine Mahlprodukte relativ proteinreiche vegetabilische Nahrungsmittel sind, die in ihrem Proteingehalte zwischen den Weizen- und Roggenmehlprodd. stehen. Der Zuckergehalt nach 3-stündiger Gärung ohne Hefe ist zum Teil bedeutend angestiegen, ein Zeichen dafür, daß die Diastase im Mais recht wirksam ist, was bei der Herstellung von Maisbroten von besonderer Bedeutung ist. Der in k. W. I. Gehalt an Extrakt, Eiweiß und Kohlenhydraten ist ein nicht unbedeutender. Von der Trockensubst. des Maismehles wird eben so viel ausgenutzt, wie von derjenigen des mittelfeinen Weizenmehles. Der bei 38 bis 40° durch Pepsin-Salzsäure während einer gewissen Zeit verdauliche Gehalt an N-Subst. beträgt bis 89,36%. Das Erbsenmehl ist beträchtlich besser ausgenutzt worden wie Bohnen- und Linsenmehl. Ferner hat Vf. untersucht, wie sich durch das Kochen der Mais-, Weizen- u. Roggenmahlprodukte mit W. oder mit Milch die Verdaulichkeit der N-Subst., der Gehalt an Gesamtzucker und an sonstigen in W. I. Subst. verändert hat.

Die Maismahlprodd. sind also relativ eiweiß-, fett- und kohlenhydratreiche, vegetabilische Nahrungsmittel, welche in ihrer Ausnutzbarkeit unseren bekannten Cerealien u. Leguminosen ähneln. Sie sind billiger als die entsprechenden Prodd. des Weizens und Roggens und lassen sich auf einfache Weise zu schmackhaften Speisen zubereiten. Die Eiweißstoffe werden durch das Trocknen zwar etwas wl., dagegen werden die Kohlenhydrate natürlich mehr aufgeschlossen. (Arch. f. Hyg. 81. 286—306. [18/8. 1913.])
PROSKAUER.

Ugo Lombroso und Camillo Artom, *Über die Wichtigkeit des Thyreoparathyreoidapparates bei der Assimilation der Kohlenhydrate*. An thyreoparathyreotomierten Hunden sollte festgestellt werden, ob mit der Entfernung der Schilddrüsen u. Nebenschilddrüsen in ähnlicher Weise wie mit der Pankreasexstirpation eine Störung des Kohlenhydratstoffwechsels verbunden sei, oder ob diese nur als Folge des komplexen thyreoparathyreopriven Syndromes parallel mit der allgemeinen Funktionsschwächung der Organe auftrete. Die mit Rohrzucker ausgeführten Verss. (Zuckerbest. im Harn der Versuchstiere) deuten darauf hin, daß letztere Annahme die richtige ist, daß also die *Glucosurie nach Schilddrüsenexstirpation* eine sekundäre Erscheinung darstellt. (Arch. d. Farmacol. sperim. 16. 289 bis 298. 1/10. 1913. Rom. Physiol. Lab. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Enrico Reale, *Beitrag zum Kohlenstoffumsatz. Über den physiopathologischen Wert des labilen Harnkohlenstoffs*. (Vgl. Biochem. Ztschr. 47. 355; C. 1913. I. 552.) Bei Verabreichung von Glucose wächst die Menge des C im menschlichen Harn im Verhältnis zur N-Menge. Der Quotient $\frac{C}{N}$ steigt also an; der Einfluß von Fettzufuhr macht sich in gleichem Sinne aber in geringerem Maße geltend. Charakteristisch ist das Verhalten des labilen (mit H_2O_2 oxydierbaren) C des Harns, besonders sein Verhältnis zum Gesamt-C. Dieses steigt bei Glucosedarreichung stark an. Umgekehrt nimmt der labile C sowohl absolut wie relativ zum Gesamt-C bei Fettnahrung ab, trotz Steigerung des Gesamt-C. Verabreichung reiner Fleischnahrung führt zu einem Sinken des Quotienten $\frac{C}{N}$, sowie der Gesamt-C-Menge. Daher verschwindet die Menge des labilen C bis auf einen geringen Rest.

Verabreichung von Thyreodin führt zu einem kaum merklichen Absinken des Quotienten $\frac{C}{N}$, aber zu einer sehr bedeutenden Verminderung des labilen C. Unter dem Einfluß des Thyreodins vermag aber auch Glucoseverabreichung die Menge des labilen Harn-C nicht wesentlich zu erhöhen. Vf. schließt aus seinen Verss., daß im normalen menschlichen Organismus eine Überschwemmung mit Kohlenhydraten zu einer vermehrten Ausscheidung unvollkommen verbrannter Abbauprod. (labiler C) führt. (Biochem. Ztschr. 57. 143—55. 17/11. [14/10.] 1913. Neapel. I. Mediz. Klin. d. Univ.) RIESSER.

Karl Hall, *Ein Beitrag zur Kenntnis der Fettresorption nach Unterbindung von Chylusgefäßen*. Die Unterbindung der Chylusgefäße an einer Darmschlinge verzögert den Transport des Fettes aus dem Darmepithel und dem Zottenstroma in den allgemeinen Kreislauf nur wenig. — Bei Katzen, denen die Chylusgefäße partiell unterbunden worden waren, ruft Fütterung von reiner Sahne eine zum Tode führende Vergiftung hervor; wurden hingegen die Katzen einige Tage nach der Unterbindung der Chylusgefäße zunächst nicht mit Sahne, sondern mit fettfreiem Fleisch gefüttert, so führte eine darauffolgende Sahnefütterung gar keine weiteren Störungen herbei. (Ztschr. f. Biologie 62. 448—63. 13/11. [8/8.] 1913. Gießen. Physiolog. Inst.) RONA.

C. E. King und O. O. Stoland, *Die Wirkung des Hypophysenextraktes auf die Tätigkeit der Niere*. Die Diurese, welche durch Injektion von Hypophysenextrakt bei Hunden hervorgerufen wird, dürfte durch eine Reihe gleichzeitig wirkender Faktoren bedingt sein. Der Blutdruck nimmt nach der Injektion zu und die Gefäße der Niere werden dilatiert. Beide Wrkgg. zusammen erhöhen die Blutversorgung der Niere und fördern dadurch ihre Sekretionstätigkeit. Außerdem scheint ein

lokaler Reflexmechanismus bei erhöhter Nierentätigkeit direkt Gefäßerweiterung der Nierengefäße zu bewirken. Unwahrscheinlich ist die Annahme einer direkten Reizung der Nierenzellen durch das Hypophysenextrakt auf Grund der folgenden Beobachtungen: Diurese ohne Gefäßerweiterung läßt sich nicht erzielen. Unter Umständen, insbesondere bei wiederholten Injektionen, bleibt der Hypophysenextrakt wirkungslos, während Harnstoff oder Dextrose gleichzeitig noch diuretisch wirken. Endlich ist unverkennbar, daß die Volumzunahme der Niere nach Injektion des Hypophysenextrakts der Diurese parallel geht. (Amer. Journ. Physiol. 32. 405 bis 416. 1/11. 1913. Chicago. Hull Lab. of Pharmacol. Univ. of Chicago.) RIESSER.

Desgrez und Dorléans, *Antagonismus der Eigenschaften des Guanins und Adrenalins*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 1109; C. 1912. I. 2048.) Verss. an Kaninchen und Meerschweinchen haben ergeben, daß das Guanin in gewissem Umfange die Giftigkeit des Adrenalins vermindert und außerdem die durch das Adrenalin erzeugte Glucosurie sehr erheblich reduziert. Da der Pankreas reich an Guanin erzeugenden Proteiden ist u. selbst eine gewisse Menge von freiem Guanin enthält, so ist man berechtigt, anzunehmen, daß diese Substanz sich an der vom Pankreas ausgeübten Regulierung der Glucosebildung beteiligt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 946—47. [17/11.* 1913].) DÜSTERBEHN.

Vittorio Pavesi, *Über die physiologische Wirkung des Aporheins*. Das vom Vf. (Gazz. chim. ital. 37. I. 629; C. 1907. II. 820) in Papaver Rhoeas dubium entdeckte Aporhein, $C_{18}H_{16}NO_2$, das aus PAe. in gelbgrünlichen Prismen vom F. 88 bis 89° kristallisiert, wurde als Chlorhydrat und Bitartrat an Fröschen, Meerschweinchen, Mäusen, Kaninchen, Katzen auf seine physiologische Wrkg. untersucht. Die letale subcutane Dosis für Frösche betrug ca. 20—25 mg Alkaloid pro 100 g; sie schwankte jedoch erheblich je nach dem physiologischen Zustand der Tiere, u. je nachdem das wl. Chlorhydrat oder das leichter l. Bitartrat verwendet wurde. Dosen von 0,005% des Froschgewichts sind nahezu unwirksam. Am Meerschweinchen und an der Maus beträgt die minimale tödliche Dosis 0,01% des Tiergewichts, das Kaninchen zeigt sich weniger, die Katze stärker empfindlich. Die Zeit zwischen Injektion und Tod variiert bedeutend, beträgt jedoch meist 2 bis 10 Stdn. Die pharmakologische Wrkg. ist ähnlich der des Thebains u. äußert sich hauptsächlich in tonisch-klonischen Krämpfen und Lähmungserscheinungen, welche wahrscheinlich durch Wrkg. auf das Rückenmark bedingt sind. Daneben zeigen sich am Frosch Farbveränderungen der Haut, sowie Speicheldrüsensekretion. (Rivista sanitaria Piacentina 2. No. 6—10. Sep. v. f. Vf. 41 SS. Okt. 1913. Piacenza. Städt. Chem. Lab.) GUGGENHEIM.

Walther Straub, *Über die Beeinflussung der Morphinwirkung durch die Nebensalkaloide des Opiums*. Bemerkungen zu der gleichlautenden Arbeit von R. Meissner. (Vgl. Biochem. Ztschr. 54. 395; C 1913. II. 1243.) Vf. erörtert die von den eigenen Ergebnissen abweichenden Resultate MEISSNERS, bezgl. des die narkotische Wrkg. des Morphins potenzierenden Einflusses des Narkotins. Vf. hält die Deutung seiner eigenen Verss. aufrecht und sucht die abweichenden Ergebnisse von MEISSNER kritisch zu erklären. Auf die Beobachtung der Atemfrequenz beim Kaninchen im Zustand der Morphinvergiftung ist wenig Wert zu legen, da die Frequenz überaus labil ist und z. B. schon durch Geräusche stark erhöht werden kann. — Daß Narkotin Antagonist des Morphins am Atemzentrum ist, hält auch Vf. für zutreffend. (Biochem. Ztschr. 57. 156—60. 17/11. [9/10.].) RIESSER.

Friedrich Simon, *Zur Kenntnis der Giftwirkung arteigener Organprodukte*. Zur Entscheidung der Frage, ob die toxischen Wkkg. autolytischer, arteigener Organprodd.

durch spezifische Stoffe des autolytischen Zerfalls oder durch allgemeine hydrolytische Zersetzungsprodd. bediegt sind, wurden peptische, tryptische u. autolytische Prodd. eines Organs bei artgleichen Tieren unter gleichen Vers.-Bedingungen in relativ möglichst gleich dosierten Mengen an den Ausschlägen der gleichen biologischen Rk., nämlich der Temp.-Erhöhung, miteinander verglichen. Die verdauten, bezw. autolysierten Lsgg. von Kaninchenlebern wurden durch Aufkochen mit Essigsäure von Eiweiß befreit, eingedampft und durch Eingießen in A. gefällt. Die mit A. und Ä. gewaschenen und getrockneten Präparate wurden, in sterilem W. gel., zu den Injektionen benutzt. Auch die Rückstände der alkoh.-äth. Extrakte kamen zur Anwendung. Folgende Versuchsergebnisse wurden erzielt. Das tryptische Verdauungsprod. bewirkt am arteigenen Tier (Kaninchen) in einigen Fällen pathologische Temp.-Erhöhung sowohl bei subcutaner wie bei intravenöser Zufuhr. Kleine und große Dosen sind wirksam, mittlere unwirksam. Das peptische Prod. wirkt bei subcutaner Zufuhr in allen Dosen, bei intravenöser war es wirkungslos. Das autolytische Prod. wirkte subcutan bei kleinen und mittleren, nicht aber bei großen Dosen, während bei intravenöser Zufuhr genau das Gegenteil statthat. Die in A. und Ä. ll. Prodd. beeinflussen die Temp. des Kaninchens überhaupt nicht. In einer kleinen Anzahl von Verss. mit Injektion der arteigenen Prodd. wurde minimale Albuminurie beobachtet. Toxische Symptome traten nie auf, ebensowenig allerdings bei Ratten, denen die verschiedenen Digestionsprodd. der Kaninchenleber, also artfremde Prodd., subcutan injiziert wurden; erst bei sehr großen Dosen traten hier toxische Symptome auf. Irgendwelche wesentlichen Anhaltspunkte zur Begründung einer spezifischen Toxizität der Autolyseprodd. wurden nicht gewonnen. (Biochem. Ztschr. 57. 337—74. 28/11. [21/10.] 1913. Berlin. Chem. Abt. d. Pathol. Inst. d. Univ.)

RIESSER.

Italo Simon, *Verhalten des p-Jodguajacols (Guajadol) im tierischen Organismus.* Das von MAMELI u. PINNA (Arch. d. Farmacol. sperim. 6. 193; C. 1907. II. 2044) hergestellte *Guajadol* wurde an Hunden, Menschen u. Kaninchen oral, an letzteren auch subcutan verabreicht. Am Kaninchen verursachte 1 g, am Hund 0,83 g pro kg leichte, vorübergehende Albuminurie. Der Mensch verträgt Dosen von 0,5 g ohne Nachteil. Das Präparat wird zum Teil unverändert in den Fäces ausgeschieden. Kleine Dosen erleiden keine J-Abspaltung, bei Verabreichung größerer Mengen zeigt sich im Harn eine geringe Menge von abgespaltenem J. Die Hauptmenge des rasch eliminierten Prod. findet sich jedoch im Harn als gepaarte Schwefelsäure, bei großen Dosen auch als gepaarte Glucuronsäure. Die subcutane Injektion von Glycerinlsgg. des Guajadols ergab am Kaninchen in Dosen bis 0,25 g pro kg nahezu dieselben Resultate wie die orale Verabreichung. (Arch. d. Farmacol. sperim. 16. 317—36. 1/10. 337—43. 15/10. 1913. Padua. Pharmakol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Gustav Hofer und Jaroslav Hovorka, *Versuche zur elektiven Ausgestaltung des Dieudonnéschen Choleraanährbodens.* Der von den Vf. modifizierte DIEUDONNÉsche Blutalkaliagar erweist sich gegenüber einer Reihe von nicht spezifischen Vibrionen und Darmbakterien bei Heranziehung der von Choleraunterss. gewonnenen Reinkulturen als für Cholera vibrionen besonders elektiv und für die Praxis empfehlenswert. Zur Herst. desselben werden 3% neutraler Agar (80 ccm), 4 ccm defibriniertes Rinderblut und 16 ccm n. Alkalilauge hinzugefügt, gekocht und zu je 10 ccm der Mischung von Agar u. Blutalkali 0,5 ccm einer 0,1%igen Krystallviolettlg. in dest. W. hinzugefügt. Die gegossenen Platten sollen zum Fest-

werden nach Möglichkeit 24 Stdn. im Brutkasten etwas geöffnet u. weitere 12 Stdn. bei Zimmertemp. geschlossen gehalten werden. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 71. 103—12. 27/9. 1913. Wien. Inst. f. exper. Pathol. d. Univ. u. staatl. sero-therap. Inst.)

PROSKAUEB.

Theodor Bongartz, *Über Ludwig Bitters Chinablau-nährböden zur Typhusdiagnose*. Der BITTERSche Chinablau-Malachitgrünagar hat sich dem Vf. bewährt. Als Ersatz für den sehr leistungsfähigen LÖFFLERSchen Nutrose-Galle-Malachitgrünagar beschleunigt und erleichtert er die Typhusdiagnose wesentlich, weil man schon nach 16—24 Stdn. die verdächtigen Kolonien mit größerer Sicherheit und Gewißheit erlangen kann. Der einfache Chinablauagar von BITTER ist als Ersatz für den DRIGALSKI-CONRADISCHEN Lackmus-Milchzuckeragar besonders zu empfehlen, da er Gleiches leistet, dabei aber wesentlich billiger und einfacher herzustellen ist. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 71. 228—32. 4/10. 1913. Kiel. Hyg. Inst. d. Univ.)

PROSKAUEB.

Charles Lepierre, *Unnötigkeit des Zinks für die Kultur des Aspergillus niger*. (Vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 359; C. 1913. I. 1994.) Kultiviert man den genannten Pilz in einer zinkfreien Nährlg., so erreicht er auch in diesem Falle dasselbe Myceliumgewicht, wie in Ggw. von Zn, wenn ihm die Nährlg. in einer genügend großen Schichthöhe, bei entsprechend geringerer Flüssigkeitsoberfläche dargeboten wird. Andererseits wird dieses Maximum an Myceliumgewicht bei Ggw. von Zn rascher erreicht, als bei Abwesenheit dieses Elements. Das Zn ist also für die Kultur des Aspergillus niger von Nutzen, aber keineswegs unentbehrlich, da das Wachstum des Pilzes abhängig ist von der Aerobiose, also von dem Verhältnis zwischen dem Volumen der Nährlg. u. der freien Oberfläche derselben. Ist dieses Verhältnis = 2 oder kleiner als 2, so erreicht der Pilz bei Abwesenheit von Zn niemals das Maximum an Myceliumgewicht, während dieses Maximum, freilich langsamer, auch bei Abwesenheit von Zn erreicht wird, wenn das Verhältnis zwischen Volumen und freier Oberfläche etwa 3—5 beträgt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 876—79. [10/11.* 1913.]

DÜSTERBEHN.

P. Nottin, *Einfluß des Quecksilbers auf die alkoholische Gärung*. Im Verlaufe ihrer Unterss. über den Einfluß des Druckes auf die alkoh. Gärung hatten LINDET und AMMANN (Bull. Soc. Chim. de France [4] 11. 953; C. 1913. I. 119) zuckerhaltige Moste mit Hg in Berührung gebracht u. dabei beobachtet, daß die Gärung in Ggw. von Hg langsamer einsetzt, die Hefebildung aber eine reichlichere ist, als unter den gewöhnlichen Versuchsbedingungen. Eine Nachprüfung dieser Verss., soweit sie den Einfluß des Hg auf die alkoh. Gärung betreffen, hat folgendes ergeben. Die von LINDET und AMMANN beobachteten Erscheinungen sind in erster Linie auf mechanische Einww. zurückzuführen. Wenn die Menge an Hg-Salzen, deren B. nicht zu vermeiden ist, keine zu große ist, so wirkt das Hg einfach als fester Körper, welcher die Übersättigung der Fl. mit CO₂ aufhebt, der Hefe eine bessere Atmung und infolgedessen ein kräftigeres Wachstum ermöglicht. Andererseits scheinen das Hg und seine Salze keinen wesentlichen Einfluß auf die Gär-tätigkeit der Hefe oder ihre Fähigkeit zur Auswahl der Zucker zu besitzen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 1005—8. [24/11.* 1913.]

DÜSTERBEHN.

Tor Carlson, *Über Geschwindigkeit und Größe der Hefevermehrung in Würze*. Um in einem gegebenen Moment die Menge der in einer Kultur vorhandenen Hefezellen zu bestimmen, wurden Proben der Hefeaufschlammung mit dest. W. zu einer bestimmten Konzentration verd. u., zur Unterbrechung des Wachstums, mit so viel

1%ig. Sodalsg. versetzt, daß die Probe etwa $\frac{1}{10}$ -n. Soda entsprach. Dann wird in cylindrischen Gläsern zentrifugiert, deren unteres Ende in eine calibrierte Capillare ausläuft. Das Volumen der Hefezellen läßt sich direkt ablesen. Das Verhältnis von Trockengewicht zum Volumen erweist sich als konstant. Mit Hilfe dieses Verf. wurde zunächst die *Vermehrungsgeschwindigkeit der Hefe* bestimmt, graphisch dargestellt u. die Geschwindigkeitskonstante mathematisch abgeleitet. Bei Variation der äußeren Wachstumsbedingungen wurden folgende Resultate erhalten. Luftzufuhr erhöht die Wachstumsgeschwindigkeit um ca. 12%, N um 28%, während O₂ sie um 15% verringert. Die Beschleunigung ist durch Entfernung der hemmenden CO₂ verursacht. A. wirkt stark hemmend, nahezu proportional seiner Menge. Bezüglich der *Größe der Hefenvermehrung* wird gefunden, daß Luftzufuhr den Ertrag an Hefe vermehrt. Von der Größe des Ansatzes ist der Ertrag unabhängig, von großem Einfluß dagegen ist die Konzentration der Würze. Je verdünnter die Würze, um so höher der Ertrag. Die graphische Darst. und ihre mathematische Interpretation führen zur Aufstellung einer „Verdünnungskonstante“, die gleichzeitig als Ausdruck der A.-Empfindlichkeit der betreffenden Hefenkultur gelten kann. Je größer die A.-Menge in der Würze, also je konzentrierter diese ist, um so geringer der Hefeertrag. Ein Teil des Nährsubstrats scheint von den Zellen zum Schutz gegen die Einw. des A. gebunden zu werden, und in der Tat läßt sich zeigen, daß die von der Einheitsmenge Hefe gebundene Substratmenge annähernd proportional der Menge des jeweils vorhandenen A. ist. (Biochem. Ztschr. 57. 313—34. 22/11. [20/10.] 1913. Stockholm. Lab. d. Nobelinstit. d. K. Akad. d. Wissensch.) RIESSER.

P. Lindner und Carl W. Naumann, *Zur Frage der Assimilation des Luftstickstoffs durch Hefen und Pilze.* (Mitbearbeitet von Ippen.) Das Wachstum der gleichen Pilze und Hefen, welche zu den Alkoholassimilationsverss. gedient hatten (vgl. C. 1913. II. 1604), wurde in einer Nährlg., bestehend aus 0,025% MgSO₄, 0,5% KH₂PO₄ und 5% N-baltiger Maltose (KAHLBAUM), untersucht. Es zeigten sich Unterschiede in dem Verhalten der einzelnen Hefen gegen die N-baltige Substanz der Maltose. Aber auch in N-freier Maltose zeigte sich vereinzelt (*Oidium lactis*, *Saccharomyces farinosus* usw.) ein ziemlich deutliches Wachstum. Nach diesen orientierenden Verss. wurden exakte Verss. mit *Endobl. Salmonicolor*, *Saccharomyces farinosus* und *Oidium lactis* ausgeführt, welche den Zweck hatten, die Angaben von KOSSOWICZ, STAHEL, ZIKES u. a. über das Assimilationsvermögen dieser Organismen für den Luft-N nachzuprüfen. Gearbeitet wurde mit einer 0,025—0,1% Asparagin enthaltenden Nährlg. und die Versuchsanordnung so gewählt, daß die Organismen zunächst mit den N-Verbb. der Luft nicht in Berührung kamen (durch Einschalten von H₂SO₄ und NaOH); dann sollten sie den N der Luft assimilieren. Unter den gewählten Bedingungen assimilierten jedoch obige drei Organismen keinen Luftstickstoff. Mit diesen Verss. wollen jedoch die Vff. die Angaben der erwähnten Autoren nicht endgültig widerlegen. (Wehschr. f. Brauerei 30. 589—92. 22/11. 1913. Biolog. Lab. d. Inst. für Gärungsgewerbe.) SCHÖNFELD.

H. Will und Fritz Noldin, *Beiträge zur Kenntnis der sogenannten schwarzen Hefe.* Die Vff. beschreiben drei Hefearten des *Saccharomyces niger*, der verschiedener Herkunft war, hinsichtlich ihrer Entwicklung. Die drei Pilzformen vermögen keine alkoh. Gärung hervorzurufen, Zucker in CO₂ und A. zu spalten. Sie stehen sich morphologisch und physiologisch einander sehr nahe. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 39. 1—26. 27/9. [Juli] 1913. München. Mittlg. d. wissensch. Station f. Brauerei.) PROSKAUER.

H. Will und Franz Heinrich, *Saccharomyces anamensis, die Hefe des neueren Amyloverfahrens.* Die in den Amylobrennereien verwendete, als „Levure anamite“

bezeichnete Hefe ist ein obergäriger Hefenpilz aus der Gruppe der wilden Hefen. Die Zellen dieser Hefe sind meist oval, doch auch kugelförmig; Riesenzellen sind nicht selten; das Lichtbrechungsvermögen und die Beschaffenheit des Inhaltes der vegetativen Zellen ist wie bei wilden Hefen vorhanden. Sie vergärt und assimiliert Dextrose, Lävulose, Milchzucker, Rohrzucker, Malzucker und Raffinose. Milchzucker wird assimiliert, aber nur sehr schwach vergoren. Der Gärverlauf in Würze ist sehr langsam, in Maismaische energischer. Die Abtötungstemp. in verschiedenen Fl. liegt meist zwischen 54 und 56°. Die Grenzwerte für die Entwicklungsfähigkeit in Nährlsg. mit Alkoholzusatz liegt zwischen 1,8% bei Amylalkohol und 15 bis 27% bei Methylalkohol. Das Verflüssigungsvermögen für Gelatine ist gering. — Nach einem Vergleich mit den bisher genauer beschriebenen Hefen ergibt sich, daß die mit *Levure anamite* bezeichnete Hefe eine neue Art darstellt; sie wird *Saccharomyc. anamensis* WILL und HEINRICH genannt. Vff. geben Zeichnung und photographische Aufnahmen dieser Hefe. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 39. 26—53. 27/9. [Juni] 1913. München. Wissenschaftl. Station f. Brauerei.)
PROSKAUER.

Kurt Meyer, *Über das Verhalten einiger Bakterienarten gegenüber d-Glucosamin*. Die verschiedene Aktivität pathogener Bakterienarten gegenüber Kohlenhydraten im allgemeinen kommt auch gegenüber dem *d-Glucosamin* zur Geltung. Reinkulturen unter Zusatz von Glucosaminchlorhydrat ergaben innerhalb 3 Tagen wechselnde Intensität der Säurebildung u. der Gasentw. Differentialdiagnostisch verwertbare Unterschiede haben sich nicht ergeben. Die Verss. von ABDERHALDEN u. FODOR (Ztschr. f. physiol. Ch. 87. 240; C. 1913. II. 1605) sind nach des Vfs. Meinung aus verschiedenen Gründen für die Frage der bakteriellen Zers. des Glucosamins nur mit Einschränkung verwertbar. (Biochem. Ztschr. 57. 297—99. 22/11. [15/10.] 1913. Stettin. Serobakteriol. Lab. d. Stadtkrankenh.)
RIESSER.

F. H. Thiele und Dennis Embleton, *Die Pathogenität und Virulenz der Bakterien*. Die Pathogenität eines Bakteriums hängt ab von der Erzeugung toxischer Spaltprodd. aus dem Bakterieneiweiß, d. h. sie hängt ab von dem Grade der Antikörperaktivität gegen das Bakterium in den damit infizierten Tieren. Für jede Tierart kann man Bakterien in der folgenden Weise klassifizieren: a) diejenigen, die nicht pathogen sind wegen der ihnen gegenüber niedrigen Antikörper-(Ferment-) Aktivität; b) diejenigen, die pathogen sind, weil die Antikörperaktivität ihnen gegenüber so ist, daß die toxischen Spaltprodd. aus dem Bakterieneiweiß in genügender Menge erzeugt werden und sich anhäufen, so daß Symptome oder der Tod erfolgen; c) zuletzt diejenigen, die wieder nicht pathogen sind, da die Antikörperaktivität ihnen gegenüber so hoch ist, daß die toxischen Spaltprodd. sich nicht ansammeln können, sondern in niedrigere, nicht toxische verwandelt werden. Irgend ein nicht pathogenes Bakterium kann pathogen gemacht werden, indem man die Antikörperaktivität in dem damit infizierten Körper entweder erhöht oder erniedrigt. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 19. 643—65. 12/11. [3/9.] 1913. New York. Bakteriolog. Lab. d. Univ. Coll. d. Hosp. Medical School.)
PROSKAUER.

F. H. Thiele und Dennis Embleton, *Bakterienendotoxine*. Das Blut und die Exsudate der an bakterieller Toxämie oder Septikämie sterbenden Tiere enthalten ein intensives Gift, das bei intravenöser Zufuhr in ein normales Meerschweinchen dieses akut tötet. Die Art des Todes und die Sektionsergebnisse sind identisch für alle Bakterien. In solchem Blute und Exsudate kann man durch Diffusion hydrolytische Spaltprodd. nachweisen. Die Toxizität beruht auf dem Vermögen der Antikörper, welche proteklastische Fermente sind, aus den Bacillenleibern

toxische Spaltprodd. zu erzeugen. Das Endotoxin anderer Forscher ist entweder Bacilleneiweiß so fein zerkleinert, daß es schnell von den Fermenten angegriffen und giftig gemacht werden kann, oder es sind hydrolytische Spaltprodd. des Bacilleneiweißes. Ein primär giftiges spezifisches Endotoxin scheint nicht zu existieren. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 19. 666—87. 12/11. [3/9.] 1913. New York. Bakteriolog. Lab. d. Univ. Coll. d. Hosp. Medical School.)
PROSKAUER.

Arno Viehöver, *Botanische Untersuchung harnstoffspaltender Bakterien mit besonderer Berücksichtigung der speziesdiagnostisch verwertbaren Merkmale und des Vermögens der Harnstoffspaltung*. Vf. stellt diejenigen Organismen zusammen, welche als Harnstoffspalter bekannt sind, und beschreibt besonders den *Bacillus probatus*, zu dem wahrscheinlich mehrere andere Harnstoffspalter gehören. Vor allem sei auf die biochemischen Eigenschaften (Eiweißabbau) aufmerksam gemacht, und zwar auf die B. von Tryptophan, Indol, Schwefelwasserstoff, Trimethylamin, Ammoniak und die Nitrifikation. Neutralrot wird nach den verschiedenen Autoren reduziert, was auf die Ggw. von Reduktase hinweist, Wasserstoffsuperoxyd unter B. von Sauerstoff zers. (Katalase); Oxydase und Peroxydase hat Vf. nicht finden können; weder die in Stärkebouillon, noch die auf alkalischem Agar gewachsenen Bakterien erzeugten Diastase. Hinsichtlich der Urease muß man die Frage, ob sie ein Ekto- oder Endoenzym ist, und ob sie auch an den toten Zellkörpern gebunden ist oder nicht, durch Entwickelnlassen der Bakterien in einer CO₂- oder NH₃-Atmosphäre entscheiden. Vf. beschreibt auch eine Methode zur Harnstoffbest. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 39. 209—358. 18/11. 1913. Marburg. Botan. Inst.)
PROSKAUER.

J. G. de Man, *Anguillula Silusiae n. sp., eine neue in den sogenannten „Bierfilzen“ lebende Art der Gattung Anguillula Ehrh.* Vf. gibt eine vorläufige Mitteilung über diese Anguillula, über welche eine mehr ausführliche Beschreibung mit Abbildung später erfolgen wird. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 39. 74. 27/9. 1913. Jerseke [Holland].)
PROSKAUER.

Eugen Rosenthal, *Untersuchungen über die Beeinflussung der Hämolyse von Mikroorganismen*. Die Virulenz von Mikroorganismen, namentlich der untersuchten Streptokokken, Staphylokokken und der des *Bac. coli* ist von der hämolytischen Wrkg. in hohem Grade unabhängig. Nicht hämolytische Keime können virulent, und avirulente hämolytisch wirken. Die Bedingung, von welcher das Auftreten einer Hämolyse abhängt, ist eine mehr oder weniger intensive Anpassung an einen bluthaltigen Nährboden; die Hämolyse von Mikroorganismen stellt somit eine Funktion ihrer Ernährungstätigkeit vor. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 75. 569—77. 8/10. 1913. Budapest. Chem.-biolog. Lab. d. IV. Abt. d. St. Rochus-Spitals.)
PROSKAUER.

E. Friedberger und Yamamoto, *Über den Einfluß von Desinfektionsmitteln auf invisible Virusarten. I. Das Verhalten des Vaccinevirus gegenüber verschiedenen Desinfektionsmitteln nebst chemotherapeutischen Versuchen bei Vaccine*. Vf. schildern die Wrkg. von HgCl₂, AgNO₃, von Phenol, Chlf., Formaldehyd, Antiformin, Chininchlorhydrat, Salicylsäure, Arsenverbb., Brechweinstein, Cyan, Hydroxylamin, einigen Körpern der Saponingruppe, Seife, Pyocyanase, Galle und deren Bestandteilen, ferner des Lichtes und einiger Farbstoffe, wie Neutralrot und Eosin, auf die Vaccine und teilen die therapeutischen Verss. mit Silbernitrat mit. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 76. 97—132. 10/11. 1913. Berlin. Pharmakol. Inst. d. Univ.)
PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

H. J. Waterman, *In den emulgierten Zustand gebrachte Antiseptica*. Der chemische Untersuchungsgang von emulgierten Antiseptics wie Kresolseifen usw. wird am Beispiel eines *Kreolins* (D.⁴⁵ 1,041) erläutert. In den meisten Fällen genügt die Best. von Seife, Kresolen und verwandten Verbb., von KW-stoffen und W. Das Kreolin wurde der fraktionierten Dest. unterworfen. 100 g Kreolin lieferten 9 ccm W. und 78,5 g Öl (Phenol, Kresole und KW-stoffe). Die Seife wird entweder aus der Differenz oder direkt, durch Veraschen von 10 g Kreolin und Titration der Asche mit Methylorange, bestimmt; die Übereinstimmung war nach beiden Methoden eine vollkommene. Phenol + Kresole wurden durch Ausschütteln des Destillats mit NaOH (D. 1,079) und Beobachtung der Volumverminderung bestimmt (17%). Die KW-stoffe werden aus der Differenz berechnet. Die Best. der KW-stoffe nach LUNGE-BERL (Chem.-techn. Untersuchungsmethoden [6] 3. 440) lieferte zu niedrige Resultate. (Chemisch Weekblad 10. 972—76. 8/11. 1913. Leiden. Reichsbureau zur Unters. von Handelswaren.) SCHÖNFELD.

Charitschkow, *Über die antiseptischen Bestandteile des Kreosots*. Die Unters. hat ergeben, daß das phenolfreie *Kreosot* fast so antiseptisch war wie Rohkreosot, ebenso das basenfreie. Auch nach Behandlung mit H_2SO_4 war das Kreosot noch stark antiseptisch. Die Phenole selbst, sowie die Basen wirkten ebenso antiseptisch, wie unbearbeitetes Kreosot. Die Ursache der antiseptischen Wrkg. des Kreosots ist wahrscheinlich nicht nur in den darin fertig enthaltenen Stoffen zu suchen, sondern auch in denjenigen, die sich bei der Oxydation der ungesättigten Verbb. bilden. (Chem.-Ztg. 37. 1464. 20/11. 1913.) JUNG.

K. Süpfle, *Die Desinfektionswirkung von Alkoholseifenpasta*. Nach dem Ergebnis einiger Verss. darf die Alkoholseifenpasta als ein zur Händedesinfektion sehr geeigneter Ersatz des giftigen Alkohols bezeichnet werden. Es kommt sehr viel auf die verwendete Menge und auf den Alkoholgehalt der Pasta an, es wird zweckmäßig sein, an der Dosis von 17—18 g und an dem Alkoholgehalt von 80% festzuhalten. (Arch. f. Hyg. 81. 48—57. [5/6. 1913.] München. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

Heinrich Martius, *Festalkol, ein neues Händedesinfektionsmittel für die Hebammen und Außenpraxis*. Das Präparat ist eine Alkoholseife, die an Desinfektionskraft den anderen Händedesinfektionsmitteln durchaus gleichwertig ist und denselben sogar vorgezogen werden kann. Die Konzentration des zur Desinfektion zu verwendenden Alkohols muß abhängig gemacht werden von dem Feuchtigkeitsgehalt des Objekts, das desinfiziert werden soll. $HgCl_2$ -Lsg. verliert dadurch, daß man die mit Festalkolseife überzogenen Hände in ihr abspült, nichts von der Desinfektionskraft. (Dtsch. med. Wochenschr. 39. 2088—91. 23/10. 1913. Bonn. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

B. Stolpe, *Vergleichende Untersuchungen über die Desinfektionswirkung des Kresepton A. R. Pearson und des Kreolin Pearson, unter besonderer Berücksichtigung des Bacillus pyocaneus*. Die mit mehreren Proben des A. R. PEARSONSchen Kreseptons im Vergleich mit dem WILLIAM PEARSONSchen Kreolin vorgenommenen Unters. auf desinfektorische Leistung haben ergeben, daß Kresepton in seinen bakterientötenden u. entwicklungshemmenden Eigenschaften gegenüber vegetativen wie sporenbildenden Bakterienformen dem Kreolin mindestens gleichkommt. Die

Mehrzahl der Versuche ergab sogar eine erhebliche Überlegenheit des Kreseptons. Die von SCHNEIDER (Desinfektion 5, Heft 4; C. 1909. I. 1119) für Kreolin festgestellte Tatsache, daß die Entw. des *B. pyocyaneus* durch dieses Desinfektionsmittel nicht nur fast gar nicht gehemmt wird, sondern daß sogar der Grad der Hemmung geringer ist als bei dem Standardmittel, der Carbonsäure, trifft in gleichem Maße für Kresepton zu. Es sind daher, soweit der *B. pyocyaneus* bei den beschriebenen Desinfektionsvers. als Testobjekt in Frage kam, die hierbei gewonnenen Wirkungswerte sowohl des Kreolins als auch des Kreseptons als wahre, von entwicklungshemmenden Faktoren freie Desinfektionswerte zu betrachten. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 76. 171—84. 10/11. 1913. Hamburg.) PROSKAUER.

Philipp Eisenberg, *Untersuchungen über halbspezifische Desinfektionsvorgänge*. I. Mitteilung. Über die Wirkung von Farbstoffen auf Bakterien. Vitalfärbung, Entwicklungshemmung. Den Ausgangspunkt dieser Unters. bildeten Beobachtungen, die mit dem Farbstoffgemisch „Cyanochin“ gemacht wurden. Dieses Gemisch besteht aus Chinablau- und Cyanosinlösung. Ebenso wie im Cyanochinbild differenzieren sich grampositive und gramnegative Arten bei der Färbung mit verd. Bakterienfarbstoffen, sowohl in lebensfeuchtem als auch in fixiertem Zustande, in dem die ersteren sich schneller u. kräftiger anfärben als die letzteren. Der Mechanismus der Gramfärbung beruht darauf, daß grampositive Bakterien das Violett leichter aufnehmen und die hinterbleibende Jodverb. stärker festhalten als die weniger permeablen grampositiven. Bei schwächer giftigen Farbstoffen ist ein Zwischenstadium in der Aufnahme des Farbstoffes möglich, in welchem die Zelle durch die aufgenommene Farbstoffmenge genügend gefärbt ist, ohne in ihrer Vitalität gelitten zu haben. Durch Absterben der Zelle oder Schädigungen derselben wird ihr Färbungswiderstand aufgehoben. Die vitale Färbung der Bakterien nimmt progressiv mit dem Alter der Kultur und der damit verbundenen Degeneration zu. Alle unters. 49 bas. Farbstoffe wirken in verschiedenem Grade entwicklungshemmend; von 41 Sulfosäurefarbstoffen sind nur 9 schwach wirksam, während alle anderen 25 Säurefarbstoffe sich als giftig erwiesen. Es besteht kein eindeutiger Zusammenhang zwischen Giftigkeit und Permeabilität der Farbstoffe einerseits und ihrer Farbstoffnuance, ihrer Lipoidlöslichkeit, ihrem kolloidalen Charakter andererseits. An manchen Farbstoffen konnte die auxotoxe Wirksamkeit eingeführter Alkyl- und Nitrogruppen und Halogene gezeigt werden. Die Sulfogruppe wirkt auch wie sonst entgiftend; Einführung von antiseptisch wirksamen Metallen wie Silber und Quecksilber in das Farbstoffmol., kann selbst unter Steigerung der Hemmungswrkg. die Elektivität herabsetzen oder aufheben. Ihrer Elektivität nach sind die Farbstoffe als „halbspezifische“ Desinfektionsmittel anzusehen. Die Ursache der Elektivität liegt zum Teil in der größeren Permeabilität, zum Teil in dem größeren Speicherungsvermögen der grampositiven Arten für Farbstoffe. Die beschriebene Elektivität der Farbstoffwrkg. kann zur Differentialdiagnose mit Nutzen verwendet werden. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 71. 420—502. 15/11. 1913. Breslau. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

Herbert E. Durham, *Einige Studien über Abrus- und Ricinussamen*. Von den ungekeimten Samen wirkte die Dosis von nur 1 mg binnen 30 Stunden tödlich. Die Endosperme sind nach der Keimung sehr giftig, doch haben sie im Vergleich mit den ungekeimten Samen Gift verloren. Schwächer waren die Hypokotylen, u. ist es wohl anzunehmen, daß der tödliche Ausfall durch andere Konstituenten hervorgerufen war. Ältere gekeimte Endosperme zeigten noch weiteren Verlust an Giftigkeit, sie werden mit der Zeit schleimig. Ein solches zu Schleim gewordenes Endosperm war nicht tödlich in der Dosis von $\frac{1}{100}$ eines Samens oder in der Menge

von 0,04 g. Das Gift von gekeimten Endospermen widersteht sehr der Dialyse. Der Saft ergab keine Biuretrk.; bei der Xanthropoteinrk. trat eine kaum erkennbare gelbe Nuance auf, die mit Ammoniak erheblich stärker wurde. Das giftigste Präparat, das Vf. aus gekeimten Samen erzielte, war 5mal stärker als andere Autoren die Giftigkeit gefunden hatten, da die letale Dosis nur 0,001 mg betrug. Durch Bleiacetat wird das Gift nur zum Teil niedergeschlagen. Die Giftigkeit des Bleiacetatnd. spricht gegen Protein; das Gift hat sicher eine große Neigung, sich bei der Fällung an die Proteine anzuheften. (Arch. f. Hyg. 81. 273—85. 6/7. 1913. Hereford. England.)

PROSKAUER.

Hugo Kühl, *Über den Einfluß niedriger Temperatur auf die Zersetzung der Nahrungsmittel*. Bei der Zersetzung der Milch spielen die Fermente eine nicht zu übersehende Rolle. Auch bei Fleisch spielt sich der sog. Reifungsprozeß bei 3 bis 5° ab. Die sog. Leuchtbakterien, die sich besonders auf Fischen vorfinden, sind keine Fäulniserreger, sondern nur Vorläufer derselben. Wie zahlreiche Physiologen nachgewiesen haben, ist das Reifen des Fleisches die Folge einer Fermentwirkung. NENCKI, SIEBER u. SALKOWSKI haben nachgewiesen, daß der Prozeß auch bei vollkommenem Ausschluß der Fäulnis stattfindet. Eigenartig und von größter hygienischer Bedeutung ist die verschiedene Wrkg. des autolytischen Prozesses auf das Fleisch unserer Landtiere und Fische. Durch den Prozeß der Reifung erlangt das als Fleisch bezeichnete Nahrungsmittel erst seine Schmackhaftigkeit und Verdaulichkeit, während die Fische so entwertet werden, daß sie als Nahrungsmittel nicht mehr in Betracht kommen. Die autolytische Zers. der Fische verhütet man durch Gefrierenlassen. (Hygien. Rdsch. 23. 1025—28. Kiel.)

PROSKAUER.

A. Wojkiewicz, *Untersuchung der Moskauer Marktmilch*. Vf. bestimmte den Gesamtkeimgehalt, die Colimenge, machte die Leukocytenprobe und Katalaseprobe, sowie die Reduktionsprobe, bestimmte den Gärungsgrad und den Säuregrad, die D., den Fettgehalt und gibt seine Befunde zugleich nach verschiedenen Jahreszeiten geordnet wieder. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 39. 53—61. 27/9. 1913. Moskau. Lab. d. bakt. agronom. Station bei d. Kais. russ. Akklimatisationsges. der Pflanzen u. Tiere.)

PROSKAUER.

A. A. Ramsay, *Die Zusammensetzung australischer (N. S. W.) Milch*. Die von Februar 1911 bis Ende Januar 1912 wöchentlich untersuchte Milch einer Herde von mehr als 60 Kühen enthielt im Durchschnitt (‰):

	Morgenmilch	Abendmilch	Mittel
Trockenrückstand	12,70	13,08	12,90
Fett	3,76	4,21	3,99
fettfreier Trockenrückstand	8,94	8,87	8,91

Der höchste Fettgehalt (‰) betrug für Morgenmilch 4,58 (25/7.), der niedrigste 3,09 (18/4.), für Abendmilch entsprechend 5,00 (21/4.) und 3,40 (29/11.). Der durchschnittliche Unterschied im Fettgehalt der Morgen- und Abendmilch war 0,44‰. Der fettfreie Trockenrückstand fiel nur einmal unter 8,50‰ (8,37‰ am 9/5.). Von Oktober 1911 bis Januar 1912 wurden wöchentlich noch bestimmt Casein, Albumin, Lactose und Asche. Der davon festgestellte Gehalt schwankte in ‰ für:

	Morgenmilch	Abendmilch
Casein	2,77—3,54	2,87—3,39
Albumin	0,22—0,53	0,15—0,57
Lactose	4,58—4,99	4,58—4,99
Asche	0,67—0,72	0,66—0,75

(Journ. Soc. Chem. Ind. 32. 998. 15/11. [16/7.] 1913.)

RÜHLE.

Einige Angaben über die Zusammensetzung italienischer Weine. (Vgl. Ann. des Falsifications 6. 565; C. 1913. II. 2155.) Es werden die Grenzwerte des Alkohol-, Extrakt- und Aschegehaltes, der Acidität und der Alkalinität der Asche von Rot- und Weißweinen aus der Provinz Avellino und Benevent aus den Jahren 1904, 1905, 1906, 1909, 1910 und 1911, bezw. 1904, 1909 u. 1911 mitgeteilt. (Ann. des Falsifications 6. 593—94. Nov. 1913.) DÜSTERBEHN.

E. Remy, Beiträge zur Kenntnis der Suppenwürfel. Vf. gibt die Analysebefunde einer Reihe Suppenwürfel der Firmen KNORR und MAGGI. Der Gehalt an Mineralbestandteilen schwankte zwischen 12,32 u. 17,77% mit 11,26—16,17% NaCl. Wassergehalt 10,70—17,01%, Fett 2,07—10,57%. Refraktion des isolierten Fettes bei 40° meistens über 50. Den größten Prozentgehalt nimmt die Stärke ein (41,45—58,50%). (Pharm. Zentralhalle 54. 1238—40. 27/11. 1913.) GRIMME.

Medizinische Chemie.

S. Loewe, Membran und Narkose. Weitere Beiträge zu einer kolloidchemischen Theorie der Narkose. (Vgl. Biochem. Ztschr. 42. 150. 190. 205. 207; C. 1912. II. 1133. 1134.) Die Resultate der umfangreichen Arbeit seien im wesentlichen mit den Worten des Vfs. in folgenden Sätzen zusammengefaßt. Es wird eine Methode beschrieben und als brauchbar erwiesen, die es gestattet, die Permeabilität von Membranen zu untersuchen und Aufklärung zu gewinnen über die Änderungen, denen diese wichtigste Membranfunktion unter beliebigen Einflüssen unterliegt. Diese Methode besteht in der Prüfung der Membrandurchlässigkeit für Ionen mit Hilfe der Messung der Leitfähigkeit der Membran. Zu diesem Zweck wurde ein App. ausgearbeitet (Abbildung u. Beschreibung im Original), der die neuen Objekte der Leitfähigkeitsmessung zugänglich macht. Die Herrichtung der Membranen (aus Kephalin, Lecithin, Cholesterin und Phrenosin) und ihre Einschaltung in das Verbindungsstück der zur Leitfähigkeitsmessung benutzten U-Röhren bot besonders große Schwierigkeiten.

Mit Hilfe dieser Methodik wurde die *Veränderung der Leitfähigkeit lipoider Membranen unter dem Einfluß der Narkotica* untersucht. Dabei zeigte sich, daß im Gegensatz zu dem Verhalten nichtlipoider Membranen gegenüber narkotisch wirksamen Substanzen die lipoiden Membranen beim Umspülen mit Lsgg. dieser Stoffe im allgemeinen eine je nach der Natur des Lipoids und des Narkoticums wechselnde hohe Leitfähigkeitsverminderung aufweisen.

Auf Grund dieser experimentellen Ergebnisse und der früheren Forschungen einer schärferen Definition des physikalisch-chemischen Membranbegriffs und einer kritischen Durchmusterung der bestehenden Narkosetheorien kommt Vf. zu folgender Vorstellung vom Wirkungsmechanismus der Narkotica: Durch Adsorption der Narkotica werden die hydrophilen Lipoidteilchen der Membranen, allgemeiner der Oberflächenschichten, in hydrophobe verwandelt, ohne jedoch ihr Bindungswasser zu verlieren. Die Folge ist ein Permeabilitätsverlust des Substrats, wodurch eine allgemeine Funktionsschädigung bedingt ist. Da, wo das Substrat noch weiter, im Sinne einer elektiven Permeabilität, differenziert ist, wird auch eine Abschwächung der auf dieser beruhenden bioelektrischen Potentialdifferenzen und damit eine Schädigung auch der spezifischen Funktionen der Membran herbeigeführt. (Biochem. Ztschr. 57. 161—260. 22/11. [8/10.] 1913. Göttingen. Pharmakolog. Inst. d. Univ.) RIESSER.

A. Wolff, Was ist Yoghurt und Intestibakter, und worin besteht deren Wirkung? Die umfangreiche Literatur über Yoghurt und seine Wrkg. wird zusammengestellt.

Intestibakter ist die Bezeichnung für *Glykobakter peptolyticus*, der in erster Linie aus Stärke Zucker produziert. Er siedelt sich gern im Dickdarm an. Da Yoghurtbakterien zu ihrer Entw. Zucker bedürfen, so empfiehlt sich die Verabreichung von Intestibakter mit Yoghurtmilch, da dadurch die Wrkg. letzterer bedeutend erhöht wird. (Pharm. Zentralhalle 54. 1178—81. 13/11. 1913. Kiel.) GRIMME.

F. Raynaud, *Analysen von Bauchwassersuchtsflüssigkeit*. Die bei einem an Sumpfeirrhose und Bauchwassersucht leidenden Eingeborenen durch dreimalige Punktion gewonnenen Fl. (15, 10 und 10 l) lieferten bei der Analyse folgende Werte. D¹⁶. 1,011, 1,009, 1,008, Trockenextrakt 21,20, 17,80, 15,70, Mineralstoffe 8,10, 7,80, 7,60, Chloride 6,45, 6,38, 6,31, Phosphate Spuren, Alkalialbumin 0,62, 0,67, 0,23, Globulin 4,90, 4,60, 3,80, Serin 2,60, 1,90, 1,65, Lecithin war bei allen 3 Fl., Urobilin in einer der 3 Fl. zugegen. Harnstoff, Zucker, Fett, Cholesterine, Blut, Gallenfarbstoffe, Indoxyl, Fibrin und Fibrinogen, acetolösliches Albumin, Albumosen und Peptone fehlten. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 8. 458—60. 16/11. 1913. Biskra.) DÜSTERBEHN.

Ernst Gelderblom, *Über den Eiweißgehalt im Sputum Tuberkulöser*. Das Auftreten, resp. die Ggw. von Eiweiß im Sputum Lungentuberkulöser deutet stets auf einen frischen Prozeß in der Lunge hin. Die Abnahme, resp. Zunahme des Albumins im Sputum bei Tuberkulösen läßt den Krankheitsverlauf beurteilen. Die Erscheinung von Serumalbumin im Sputum bei initialen Fällen könnte für die Theorie der hämatogenen Entstehung derselben sprechen, und falls die Nachprüfungen die angeführten Beobachtungen bestätigen, auch für die Prognosestellung der Hämoptoe von Bedeutung sein. (Dtsch. med. Wochenschr. 39. 1987—89. 9/10. 1913. Meschede i. W.) PROSKAUER.

H. Nakano, *Untersuchungen über das Wesen der Wassermannschen Reaktion*. Die komplementbildenden Stoffeluetischer Sera werden von den Organzellen aller Tiere verschieden stark gebunden. Durch A., Aceton oder Erhitzen auf 100° wird die Bindungskraft der Organzellen nicht zerstört. Diejenigen, welche mitluetischen Seris in Berührung waren, bilden ihrerseits nach Entfernung des Serums Komplement, auch wenn sie mit genannten Stoffen behandelt oder gekocht waren. Die normalen Hämolyse des Menschenserums werden nur von den Meerschweinchenorganen, nicht aber von den Kaninchen oder Menschenorganen verankert. A., Aceton und Erhitzen zerstören auch nicht die spezifische Bindungskraft für die Hämolyse. Die mit dem Hämolyse beladenen Zellen der Meerschweinchenorgane sind nicht komplementbindend. Die von den Zellen verankerten, komplementbindenden Stoffe lassen sich von den Organzellen durch Absprengen wiedergewinnen. Aus diesen Befunden kann man schließen, daß die Antigene für die komplementbildenden Stoffe in den Organzellen enthalten sind. Durch Behandlung der Meerschweinchen mit Organzellen gelingt es, bei diesen Tieren eine WASSERMANNsche Rk. zu erzeugen. Die komplementbindenden Stoffe derluetischen Sera sind als Autoantikörper anzusehen; spezifische Antikörper gegen Spirochäten sind bei der WASSERMANNschen Rk. nicht beteiligt. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 76. 39—76. 10/11. 1913. Prag. Hyg. Inst. d. Dtsch. Univ.) PROSKAUER.

G. Caronia, *Spezifische Agglutinine und Präcipitine bei infantiler Leishmaniosis*. Bei den an dieser Krankheit leidenden Kindern kommen spontan Agglutinine und Präcipitine im Blutkreislauf in so geringen Mengen vor, daß sie für die Diagnose nicht verwertet werden können, und daß es möglich ist spezifische Agglutinine u. Präcipitine bei denjenigen Patienten, die sie nicht spontan aufweisen, in derselben

Weise, wie beim Amboceptor hervorzurufen. Die Tatsache, daß die B. dieser anderen Immunkörper provoziert werden kann, verleiht der Hypothese neue Kraft, welche die Impfung für ein vorzügliches Heilmittel hält, insofern sie die Immunitätsvorgänge beschleunigt oder geradezu auslöst. (Zeitschr. f. Immunitätsforsch. u. experiment. Therap. I. Tl. 20. 174—77. 24/11. [28/9.] 1913. Palermo. Kgl. Univ.-Kinderklinik.)
PROSKAUER.

Pharmazeutische Chemie.

L. Rosenthaler, *Neue Gedanken und Tatsachen in der Pharmakognosie*. Vortrag, gehalten vom Vf. anlässlich des Fortbildungskursus lothringischer Apotheker in Metz, in dem u. a. die Kultur der Arzneipflanzen, die Unters. der neu auftretenden Drogen und Verfälschungen u. die mkr. Apparatur besprochen wurden. (Apoth.-Ztg. 28. 956—57. 22/11. 969—70. 26/11. 1913.)
DÜSTERBEHN.

H. Busquet, *Die physiologische Titration der galenischen Präparate*. Vf. erörtert die Notwendigkeit und die Möglichkeit einer physiologischen Titration der galenischen Präparate. Während er die erste Frage bejaht, ist er bezüglich der zweiten der Ansicht, daß eine genaue Titration der Präparate durch die heute gebräuchlichen physiologischen Methoden noch nicht möglich sei. Dagegen seien diese Methoden imstande, Annäherungswerte zu liefern, wodurch es möglich sei, unbrauchbare Präparate auszuschließen. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 20. 659—66. Nov. 1913. Nancy.)
DÜSTERBEHN.

Edmund Saalfeld, *Über Kosmetik und Cosmetica*. Vf. gibt einen geschichtlichen Überblick über die Kosmetik in alter und neuerer Zeit und im Anschluß daran einige praktische Hinweise über Cosmetica u. deren Herst. im Apothekenbetrieb. (Apoth.-Ztg. 28. 974—75. 26/11. 983—85. 29/11. 1913. Vortr., gehalten in den Fortbildungskursen der Apotheker in Berlin am 11/11. 1913.)
DÜSTERBEHN.

L. Sabbatani, *Über durch Schmelzen bereitete Schwefelsalben*. Gewöhnlich werden Schwefelsalben durch inniges Mischen von Schwefelblumen, gefällttem Schwefel oder Sulfidal mit Vaseline, Schweinefett oder Lanolin hergestellt. Die Salbe ist therapeutisch umso wirksamer, je feiner der Schwefel sich verteilt findet. — Der Vf. hat nun 2%ige Schwefelsalben dargestellt unter Anwendung von Vaseline, Schweinefett, Kakaobutter, weißem Wachs, Lanolin, Walrat und Paraffin (F. 58—60°). Er schm. z. B. 100 g Vaseline, fügte 2 g gefällten Schwefel zu, erhöhte unter fortwährendem Schütteln die Temp. auf 140—145°, bis der Schwefel völlig geschmolzen war u. kühlte zu raschem Erstarren ab. Bei der mkr. Unters. wurden fast überall Schwefelkörnchen von 0,2—6,0 μ , bei der Paraffinsalbe eckige, unregelmäßige Häufchen vorgefunden. Mit Ausnahme der mit Paraffin hergestellten sind sämtliche Salben nicht dauerhaft; sie verändern sich, indem der Schwefel aus der körnchenartigen in die kristallinisch-rhombische Form übergeht. Die Umwandlung erfolgt um so früher und rascher, je tiefer der F. der Salbenkörper liegt. Auch dürften chemische Zus. u. Eigenschaften der Salbengrundlagen Einfluß haben. In 1 g solcher 2%ig. Salbe dürften etwa 160000000 Schwefelkugelchen vom Durchmesser 0,5 μ u. D. 1,92 enthalten sein. Die Körnchen sind als disperse Phase anzusprechen; sie l. sich im Fett, indem sie eine fl. Phase bilden, welcher die gebildeten Krystalle dann das Material an molekularem Schwefel zu ihrem Wachstum entnehmen.

Die drei sich also in den Salben findenden Phasen des Schwefels, disperse Phase \rightarrow fl. Phase \rightarrow feste Phase, stehen unter sich in labilem Gleichgewicht.

Die Unbeständigkeit des Gleichgewichtes beruht auf der bedeutenden Lösungsspannung der Schwefelkörnehen u. der sehr geringen der Schwefelkrystallsg. Die fl. Phase ist (außer beim Vaseline) eher als feste Lsg., denn als wirkliche fl. Lsg. anzusehen. Der Übergang des Schwefels aus der Salbe in die Gewebe geht nach

disperse oder feste Phase	}	in der Salbe	nebenstehendem Schema vor sich, welches die pharmakologische Wrkg. der Schwefelsalben trotz der nur geringen Löslichkeit des Schwefels in Fetten erklärt, ebenso wie die gesteigerte Wrkg. der durch Schmelzen her-
fl. Phase			
↓	}	im Gewebe	gestellten Salben im Vergleich zu jener der durch innige Mischung mit Schwefelblumen oder gefälltem Schwefel bereiteten. (Kolloid-Zeitschrift 13. 249—52. Nov. [2/8.] 1913. Pharmakol. Inst. Univ. Padua.)
chemisch gebundener Schwefel			

BLOCH.

Arthur Marcuse, *Über die Beziehung von Wasserstoffsperoxydlösungen zu festen Wasserstoffsperoxydpräparaten*. Besprechung der Verss., Wasserstoffsperoxyd in verwendbare feste Form zu bringen. Die drei Wasserstoffsperoxyd-Harnstoffpräparate Ortizon, Perhydrit und Hyperol erwiesen sich bei der Unters. auf peroxydischen Gehalt etwa gleichwertig. Durch trockenen Ä. läßt sich das gesamte Wasserstoffsperoxyd aus den feingepulverten Präparaten leicht ausschütteln und dann mit $KMnO_4$ u. H_2SO_4 titrieren. (Pharmaz. Ztg. 58. 938—39. 22/11. 1913.)

BLOCH.

C. Mannich u. G. Leemhuis, *Ortlid*. Ortlid, ein vegetabilisches Haarwasser der ENERGOS Co., München, ist ein indifferenten Pflanzenauszug (Kamillen?), der 0,55% Extrakt und 40,1 Vol.-% A. enthält. (Apoth.-Ztg. 28. 960. 22/11. 1913. Göttingen. Pharm. Lab. d. Univ.)

DÜSTERBEHN.

C. Mannich und S. Kroll, *Belarin*. Das von der Concordia medica, Erfurt, in den Handel gebrachte Präparat enthält 5% Kalium sulfogujacolum, ca. 47% Zucker, etwas A., sowie einen Pomeranzenschalenauszug als Geschmacks-korrigens. (Apoth.-Ztg. 28. 960—61. 22/11. 1913. Göttingen. Pharm. Lab. d. Univ.)

DÜSTERBEHN.

Léon Meunier, *Das Kaolin als Magenreinigungsmittel*. Nach den Beobachtungen des Vfs. übertrifft das Kaolin als Heilmittel bei überschüssiger Sekretion der Magenschleimhaut, Magengeschwüren etc. das Wismutsubnitrat nicht unbedeutend. Die Wrkg. des Kaolins besteht in der Adhäsion an die Magenschleimhaut, wodurch dieselbe gegen Einww. von außen geschützt u. ihr ermöglicht wird, Verletzungen auszuheilen. Außerdem verstopft das Kaolin mechanisch die Drüsenöffnungen, wodurch die Sekretion der Magenschleimhaut verlangsamt und die Acidität des Magensaftes vermindert wird. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 20. 641—44. Nov. 1913.)

DÜSTERBEHN.

E. Merck, *Dunkles und helles Lecithin*. Reines Lecithin stellt eine braune,

	P	Lecithin	N	P : N	Jodzahl	Farbe
Lecithin MERCK	3,5—3,7%	90—94%	ca. 1,80%	ca. 1,9	60—65	braun
Helles Lecithin	2,55%	64,80%	1,58%	1,28	69,05	hellgelb

	Konsistenz	Löslichkeit in A. 1 : 10	Rk. von 0,5 g in ccm n. KOH
Lecithin MERCK	zäh	vollständig	0,2 ccm
Helles Lecithin	weich	trüb und unvollständig	0,1 ccm.

zäsalbenartige M. dar. Je heller die Farbe, desto geringwertiger die Ware, wie der auf S. 177 angegebene Analysenbefund zeigt. (Boll. Chim. Farm. 52. 750—51. 31/10. 1913.) GRIMME.

M. Lehmann, *Menthol recryst. D. A.-B. V. und Fenchelöl D. A.-B. V.* Das D. A.-B. V. verlangt für *Menthol recryst.* einen F. von 44°. Technisch ist es nicht immer möglich, ein Prod. von so hohem F. zu erhalten, trotz Verwendung von sehr mentholreichen Pfefferminzölen liegt der F. meist zwischen 42—43° (bei α_D 49°). Die durch Reduktion aus *Menthon* gewonnenen Menthole haben — weil Gemische verschiedener Isomeren vorliegen — meist um 10° niedrigere FF. Demnach kommen dieselben als Pharmakopöeware nicht in Betracht. Auch bei den Mentholen aus Pfefferminzöl liegen Gemische verschiedener Isomeren vor, denn es liegt kein einheitlicher F. vor. Es sind 3 Phasen zu beachten: 1. Eintritt der Sinterung (meist bei 39—40°), 2. B. eines Flüssigkeitsmeniscus (bei ca. 41 $\frac{1}{2}$ °), und 3. Eintritt der völligen Verflüssigung (bei 42—43°). Die Erhitzung beträgt ca. eine Minute pro Grad. Bei schnellerem oder langsamerem Erwärmen wird der Eintritt der völligen Verflüssigung bei höherer oder niedriger Temp. erreicht. Um einheitliche Resultate zu erzielen, schlägt Vf. vor, in das Arzneibuch den Erstarrungspunkt, der bei 40 bis 41° liegt, aufzunehmen.

Für das *Fenchelöl* sollte aus ähnlichen Gründen ebenfalls der E. von 2—3° für die Pharmakopöeware an Stelle des F. verlangt werden. Als E. wird die höchste Temp. angesehen, die das Thermometer während des Krystallisationsvorganges erreicht. (Chem.-Ztg. 37. 1447—48. 25/11. 1913. Chem. Labb. von FRANZ FRITZSCHE u. Co., Hamburg 39.) STEINHORST.

Agrikulturchemie.

Gino Zuccàri, *Über die Gegenwart von Arsen als normaler Bestandteil des Bodens.* (Vgl. dazu Gazz. chim. ital. 42. II. 633; C. 1913. I. 958.) Vf. hat eine größere Anzahl Bodenproben aus den verschiedensten Gegenden, in verschiedener Höhe über dem Meeresspiegel und in verschiedener Tiefe des Bodens, wobei auf möglichst verschiedene geologische Verhältnisse und Freisein von zufälligen Verunreinigungen gebührend Rücksicht genommen wurde, auf ihren Gehalt an Arsen untersucht und hat dabei wechselnde Mengen von 0,187—6,000 mg pro 100 g Boden erhalten. Die gefundenen Resultate sind in einer Tabelle (s. Original) zusammengestellt, welche außerdem den Fundort, das Aussehen, den Gehalt an Humussubstanzen, an Erdalkalien und an Eisenverb. in Betracht zieht. Die Bodenprobe wurde mit H₂SO₄ ausgezogen und in dem H₂SO₄-Auszug die organische Substanz, wenn sie in erheblicher Menge vorhanden war, nach dem Verf. von BRETEAU (C. 1911. I. 845 u. 1893) zerstört. War nur wenig organische Substanz vorhanden, so wurde die Lsg. mit KMnO₄ bis zur bleibenden Färbung versetzt und der Permanganatüberschuß mit etwas Oxalsäure zerstört. Die Best. des As geschah volumetrisch nach dem Verf. von BRESSANIN (cf. Gazz. chim. ital. 42. II. 633; C. 1913. I. 958). Die größere Quantität As wurde in den Böden gefunden, welche auch einen höheren Fe-Gehalt aufwiesen. Wenn sich auch ein bestimmtes Verhältnis zwischen beiden Elementen nicht konstatieren ließ, so scheint doch das As sich lieber mit Fe zu verbinden als mit anderen Metallen. (Gazz. chim. ital. 43. II. 398—403. 30/10. 1913. Padus. Chem.-pharm. u. toxikol. Lab. d. Univ.) CZENSNY.

F. R. Newman, *Wirkung des Chlorcalciums auf Wege.* Um die Staubentw. auf den Straßen u. Wegen zu verhüten, werden dieselben häufig mit Chlorcalcium

besprengt. Infolge seiner Hygroskopizität bleibt das CaCl_2 im allgemeinen stets feucht u. hält so den Staub fest. Es ist nun wiederholt die Meinung ausgesprochen worden, daß sich das Chlorcalcium nicht aus der Oberfläche des Bodens auswaschen läßt u. dort fest absorbiert bleibt, wodurch die Wirkungsweise dieses Salzes noch verstärkt wird. Indessen dürfte ein absorbiertes CaCl_2 viel weniger hygroskopisch u. damit auch weniger staubbindend sein.

Um zu entscheiden, ob Calciumchlorid vom Erdboden absorbiert wird, wurden Verss. mit reinem Sand u. mit der Oberflächenschicht einer macadamisierten Straße angestellt, indem bestimmte Mengen dieser Stoffe mit Chlorcalciumlsgg. bestimmten Gehaltes längere Zeit geschüttelt, abfiltriert u. dann mit reinem W. ausgewaschen wurden. Es ergab sich, daß Chlorcalcium nur in sehr geringem Maße vom Erdboden absorbiert wird und dementsprechend wieder leicht ausgewaschen werden kann.

Aus den Verss. ergibt sich also, daß die staubbindende Eigenschaft des Chlorcalciums nur solange vorhält, als wirklich freies CaCl_2 im Boden vorhanden ist. CaCl_2 wird vom Erdboden nur in geringer Menge absorbiert und kann leicht ausgewaschen werden. Die Dauer der staubbindenden Wrkg. des Chlorcalciums hängt von der Länge des Regenwetters und der Geschwindigkeit des Regenabflusses ab. Ein Grund für die öfter geäußerte Annahme, daß eine zweimalige Behandlung der Straßen mit Chlorcalcium für einen ganzen Sommer ausreichend wäre, liegt nicht vor. Immerhin läßt sich CaCl_2 aus dem Erdboden nicht so leicht auswaschen, als man wohl erwarten könnte. (Journ. of Physical. Chem. 17. 703—6. Nov. 1913. [Nov. 1911.] CORNELL Univ.) MEYER.

Paul Rudnick, *Chemie der Düngemittel. — Bericht über die Fortschritte. Zusammenstellung der neuesten Literatur.* (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 948 bis 949. November [11/9.*] 1913. Chicago. Union Stock Yards. ARMOUR & Co.) GRIMME.

R. N. Brackett, *Über den Verlust an ausnutzbarer Phosphorsäure in Mischdüngern, die saures Phosphat und Calciumcyanamid enthalten.* Laboratoriumsverss. des Vfs. ergaben, daß in Mischdüngern, die auf 6,25—9,8 Teile saures Phosphat 1 Teil Calciumcyanamid enthalten, mit der Dauer der Aufbewahrung ein fortschreitendes Unlöslichwerden der P_2O_5 eintritt, wodurch der Gehalt an ausnutzbarer P_2O_5 ständig zurückgeht. Gegenwart von Ammoniumsalzen u. Kali hindert diesen Rückgang nicht. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 933—35. November. [25/7.] 1913. South Carolina. Chem. Abt. des CLEMSON Agricult. College.) GRIMME.

Oscar Loew, *Über den Einfluß des Kalkmagnesiaverhältnisses auf die Pflanzen.* Vf. bringt neue Belege aus der Literatur für seine Behauptungen gegenüber GILE und AGETON (vergl. Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 564; C. 1913. II. 1164). (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 959—60. November [8/9.] 1913. München. Hygien. Inst.) GRIMME.

F. Fisciotta, *Das Kalkmagnesiaverhältnis bei der Kultur des Getreides.* Vorläufiger Bericht. Vf. bringt mit besonderer Berücksichtigung der LOEWschen Theorie (vgl. O. LOEW, Die Kalk- und Magnesiafrage. Versamml. der Deutschen Landw. Gesellsch. 22/10. 1912) eine Übersicht von Analysen von guten Getreideböden Italiens, woraus sich kolossale Schwankungen im Verhältnis $\text{CaO} : \text{MgO}$ ergeben. Beigegeben sind Berichte über Düngeverss. mit MgSO_4 . Es ergeben sich folgende Schlüsse: Die LOEWsche Theorie wird durch die erhaltenen Resultate nicht unterstützt. Die Anwendung der Gesetze der Chemie und Biologie auf die Pflanzen und Ackerböden ergibt tiefgehende Modifikationen, die hauptsächlich von

dem jeweiligen Beobachter abhängig sind. (Staz. sperim. agrar. ital. 46. 643—60. Oktober [September] 1913. Imola. Landwirtsch. Schule.) GRIMME.

J. Wolff, *Über den Einfluß des Eisens auf die Entwicklung der Gerste und über die Eigenart seiner Wirkung*. Kulturverss. mit zuvor nach den Angaben von MAZÉ gereinigter Gerste in FeSO_4 -haltiger Nährlg. und in solchen, die an Stelle des FeSO_4 0,1 g Nickelsulfat u. Kaliumchromat enthielten, ergaben, daß die beiden letzteren Metalle das Fe nicht ersetzen können. Die Pflanzen entwickelten sich in den nickelsulfat- u. kaliumchromathaltigen Nährlgg. nicht, sondern starben in ihnen ab. Wurden Nährlgg. mit 0,01 g FeSO_4 , NiSO_4 und K_2CrO_4 pro 500 ccm Fl. angewandt, so zeigte sich, daß die Pflanzen in der eisenhaltigen Nährlg. in normaler Weise reiften, während sie in der chromhaltigen Lsg. zuerst (vor allem die Wurzel) starkes Längenwachstum erkennen ließen, dann chlorotisch wurden und abstarben, in der nickelhaltigen Lsg. aber direkt zugrunde gingen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 1022—24. [24/11.* 1913.]) DÜSTERBEHN.

Mineralogische und geologische Chemie.

C. Doelter, *Neuere Darstellungen künstlicher Edelsteine*. Überblick über die neueren Ergebnisse der Mineralsynthese, insbesondere über die Verss. zur künstlichen Darst. des Diamanten. (Die Naturwissenschaften 1. 1107—10. 14/11. 1913. Wien.) FÖRSTER.

F. W. Rüsberg, *Über Augit und Wollastonit in Hochofenschlacken*. Beschrieben werden die optischen und krystallographischen Eigenschaften von *Augiten*, die aus Schlacken von SIEMENS-MARTIN-Öfen eines Duisburger Hüttenwerkes stammen. Auf zwei Stufen wurde ferner *Wollastonit* beobachtet und krystallographisch untersucht. Die regellos durcheinander gewachsenen Krystalle der einen Stufe glänzen stark, sind teils wasserklar durchsichtig, teils durch FeS schwarz gefärbt und erreichen die für das Mineral ungewöhnliche Größe von 2 cm bei D.²⁰ 2,912. Das Optische u. Krystallographische ist im Original nachzulesen. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1913. 689—96. 15/11. 1913. Münster i/W.) ETZOLD.

M. Lazarević, *Der genetische Zusammenhang der Eisen-Kupfererzlagerstätten von Nordserbien (Maidan-Peker Erzrevier) und Ostserbien (Departement Timok)*. Die Unters. der in jüngster Zeit von WENDEBORN (Ztschr. f. prakt. Geologie 20. 266; C. 1912. II. 949) eingehend beschriebenen Lagerstätten führt Vf. zu der Überzeugung, daß dieselben im allgemeinen hydrothermale BB. sind und mit der Propylitisierung nur insofern in Zusammenhang stehen, als diese und die Erzbildung Prodd. postvulkanischer Wrkkg., im weitesten Sinne also Folgen eines u. desselben Phänomens sind. (Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 61. 611—14. 25/10. 631 bis 633. 1/11. 661—64. 15/11. 1913. Wien.) ETZOLD.

A. Friedmann, *Analysen der Thermalwässer einiger berühmter Quellen Palästinas*. Unterss. an den *Thermen von Tiberias* am See Genezareth und vom *Fluß Hanni* am Jarmuthufer haben gezeigt, daß der Ruhm der als Heilquellen benutzten Thermen durchaus begründet ist. Besonders sind die Thermen von Tiberias durch hohen Salzgehalt und durch ihre Radioaktivität ausgezeichnet. Die Analysen sind ausführlich mitgeteilt. (Chem.-Ztg. 37. 1493—94. 6/12. 1913. Königsberg.) JUNG.

Max Bamberger und **Karl Krüse**, *Beiträge zur Kenntnis der Radioaktivität der Mineralquellen Tirols*. V. (IV. Mitteilung: Monatshefte f. Chemie 34. 403;

C. 1913. I. 1458.) Vff. teilen tabellarisch die Resultate ihrer Unterss. über die *Radioaktivität* von ca. 120 *Mineralquellen* Tirols mit. Von den aktivsten Quellen seien erwähnt: die I. und II. starke Eisenquelle in der Villnöberschlucht (37,3, bezw. 66,2—89,08 Mache-Einheiten), Trinkquelle bei St. Magdalena bei Bozen (ca. 21 M.-E.), Wasserleitungsquelle Schreiberhof (Tscherms bei Lana) (36 M.-E.), Trinkquelle im Sigreitergraben, Steinach am Brenner (13 M.-E.), Kühles Brünal, Bozen (22—23 M.-E.). Einige der stärker aktiven Quellen wurden — mit negativem Ergebnis — auf Restaktivität untersucht. Neben den auf die Radioaktivität bezüglichen Angaben finden sich Hinweise auf das Gestein, dem die Quellen entspringen. Eine ausführlichere petrographische Unters. (von R. Grengg) beschäftigt sich mit dem *Granit* von Tscherms bei Lana u. dem *Gneis* aus dem Antholzertal (Bad Salomonsbrunn). (Monatshefte f. Chemie 34. 1449—67. Nov. [8/5.*] 1913. Wien. Techn. Hochschule, Lab. f. anorg. Chemie, u. Bozen, Reformrealgymnasium, Phys. Kabinett.)

BUGGE.

Arthur L. Day und E. S. Shepherd, *Magmatische Wasser und Gase*. Viele Geologen glauben nicht, daß unter den Gasen, welche tätige Vulkane exhalierten, Wasser magmatischen Ursprunges fehlt. Vff. berichten kurz über von ihnen angestellte Verss. mit im Sommer 1912 durch den Kilauea gelieferten Gasen. BRUN schloß auf das Fehlen des W. in dortigen vulkanischen Exhalationen, weil er 100 m von der Stelle, an der eine Vulkanwolke hervorbrach, in Glasröhren keine Kondensation von Feuchtigkeit erhielt, und weil ein Hygrometer im Bereich der Wolke eine geringere Feuchtigkeitsmenge nachwies als dicht neben ihr. Auf dieser Basis besitzt der Schluß nichts Überzeugendes, und zwar besonders deshalb nicht, weil die Gase bei ihrem Austritt eine nicht weit von 1200° entfernte Temp. aufweisen, und damit in ihrer Hauptmenge (CO oder H₂) nicht identifizierbar sind. Vff. verfahren folgendermaßen: Eine Lavafontaine nahe dem Lavasee hatte eine Kuppel gebildet, deren Erfülltsein mit fl. Lava durch fortwährend aufsteigende große Gasblasen erwiesen wurde. In engen Spalten der Kuppel sah man bei Nacht die Gase mit blaßblauer Flamme brennen. Durch eine der Spalten wurde nun in das Kuppelinnere ein Metallrohr gebracht, welches durch eine Rohrleitung mit einer Batterie von 20 je 0,5 l fassenden Sammelröhren u. schließlich mit einer Pumpe verbunden war. Während nun das heftige Aufstoßen der Lava nicht nur gehört, sondern auch in den Füßen gefühlt wurde, wurde 15 Min. lang gepumpt. Vom Beginn des Pumpens an schlugen sich beträchtliche Wassermengen in den Glasröhren nieder und nahmen die Halogene und die anderen l. Salze auf. Es gelang, die Röhren zu verschließen und vom Krater wegzubringen. 4 Tage später konnten die in einem Rohr enthaltenen Gase in Honolulu einer partiellen Analyse unterworfen werden, wobei 51,6 SO₂, 39,8 CO₂ und 5,5 CO gefunden wurden. Die Best. von H₂ und N₂ war nicht möglich, doch ließ sich der Gasrest mit Luftzusatz nicht zur Explosion bringen. Das Rohr enthielt 50 ccm W., welches durch freien Schwefel milchig geworden war und weder Cl, noch Ti nachweisen ließ. Ein Jahr später wurde im geophysikalischen Institut in Washington der Gas- und sonstige Inhalt mehrerer Rohre analysiert. Wegen dieser Analysen sei auf das Original verwiesen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 958—61. [17/11. 1913.*])

ETZOLD.

Arthur L. Day und E. S. Shepherd, *Schlußfolgerungen aus der Analyse der Gase des Kilaueakraters*. Aus den im vorstehenden Referat erwähnten Analysen ziehen Vff. folgende Schlüsse: 1. Da die Gase sich bei über 1000° nicht in einem Gleichgewichtszustande befinden, sondern lebhaft chemische Rkk. erfolgen, muß durch die hierbei stattfindende Wärmeabgabe die Temp. der Lava an der Oberfläche steigen, wenn reichliche Gase entweichen und im entgegengesetzten Falle

sinken. Tatsächlich ließen sich während der 4 Monate dauernden Beobachtung Temperaturschwankungen um 115° (1070° am 13/6., 1185° am 6/7. 1913) konstatieren. — 2. Unzweifelhaft enthalten die Exhalationen W., Vff. fingen nicht weniger als 300 ccm in ihren Röhren auf. — 3. Die Vulkanwolke, welche die Vff. unter anderem auch von denselben Punkte aus studierten wie BRUN, weist freien S, SO_2 u. SO_3 auf, Chlorüre fehlen. Demnach kann sich die Wolke in der Luft nicht auflösen, optische Erscheinungen hervorrufen oder sich kondensieren. Dagegen wirken die S-Partikel als Kondensationspunkte für das W., woraus — wie auch aus der Ggw. von SO_2 und SO_3 — sich ergibt, daß eine solche Wolke trockener sein muß als ihre Umgebung. — 4. In dem aufgefangenen N und W. ließ sich Argon, das nirgends in der atmosphärischen Luft fehlt, nicht nachweisen, darin liegt ein weiterer Beweis dafür, daß der N und das W. aus der Teufe und nicht aus der Atmosphäre stammten. Nach alledem muß der Beweis nach jeder Richtung hin für erbracht gelten, daß das magmatische Wasser bei den vulkanischen Erscheinungen eine aktive Rolle spielt.

Im Anschluß an die Beobachtungen der Vff. weist Lacroix auf die analogen Resultate hin, welche FOUQUÉ, DEVILLE und SILVESTRI am Ätna erhalten haben. Es ist daraus zu folgern, daß es sich bei dem W.-Gehalt um eine ganz allgemeine Erscheinung handelt. Betont wird noch das reichliche Vorhandensein von Chlorüren im Vesuv, Stromboli, Ätna und auf Santorin, während dieselben dem Kilauea fehlen.

Ferner weist Gauthier darauf hin, daß er aus dem bei 250° getrockneten Pulver vulkanischer Gesteine bei höherer Temp. und namentlich in der Weißglut und beim Schmelzen stets W. erhalten hat, bei dem an meteorischen Ursprung nicht zu denken sei. Wenn die Amerikaner in ihren Röhren W. erhielten, das auch nicht durch Verb. von etwa im Magma enthaltenen H mit dem O der Luft entstanden sein könne, dann gehöre dasselbe auf den regenarmen Sandwichsinseln unbedingt zum Bestand des Magmas, dann sei aber auch nicht an der *Existenz juvenilen Wassers*, die nach BRUN fraglich sein konnte, zu zweifeln. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 1027—31. [24/11.*] 1184. [8/12.*] 1913.) ETZOLD.

Analytische Chemie.

N. Schoorl, I. Die Wichtigkeit und die Anwendung der Refraktometrie für die Nahrungsmittelchemie. II. Die Gefrierpunktmethode und die Serumethode von Ackermann als Mittel, um einen Wasserzusatz zur Milch zu konstatieren. Der Vf. bespricht die Vorteile und Nachteile der in der Überschrift genannten Methoden. (Chemisch Weekblad 10. 865—66. 27/8. 1913. XI. Kongreß für Pharmazie. Schevevingen.) SCHÖNFELD.

Walter Eichhorn, Zur Elementaranalyse stickstoffhaltiger Substanzen. Enthalten stickstoffhaltige Substanzen nur geringe Mengen organischer Substanz, so kann die bei der Elementaranalyse zur Reduktion von Stickoxyden dienende Kupferspirale nicht mit Methylalkohol reduziert werden, weil hierbei leicht polymerisierte Aldehyde entstehen, die das Resultat beeinflussen. Reduziert man die Spirale im H-Strom, und läßt man sie im N-Strom erkalten, so zeigt es sich, daß der gebildete Kupferwasserstoff sich sehr schwer zersetzt, und beim Verbrennen der Wert für H zu hoch ausfällt. Günstigere Resultate erhält man, wenn man im H-Strom vollständig reduziert, dann noch bestimmte Zeit bei Glühhitze N über die Spirale leitet und dann erst im N-Strom fast erkalten läßt. Die Spirale gibt man noch eben warm in das Verbrennungsrohr. (Chem.-Ztg. 37. 1465. 20/11. 1913.) JUNG.

A. Doroschewski und S. Dworzancyk, Zur Frage der Anwendbarkeit der Leitfähigkeitsmethode bei der Untersuchung natürlicher Wässer. An einem sehr zahlreichen Material untersuchen die Vff. die Brauchbarkeit und Anwendbarkeit der Leitfähigkeitsmethode für analytische Wasseruntersuchungen. Für die Best. des Trockenrückstandes wird die Formel $M = R_x \cdot 10^x \cdot x \cdot C$ abgeleitet, worin M den Trockenrückstand (aus Bestst. durch Eindampfen mit einer bekannten Na_2CO_3 -Menge und Trocknen bei 110°), x die Verdünnung (ohne Verdünnung $x = 1$), R_x die Leitfähigkeit bei der Verdünnung bis zur Konzentration 0,003—0,004, d. h. bis zur Leitfähigkeit des $W. = 300\text{—}400 \cdot K_{18} \cdot 10^x$. Für den Koeffizienten C wird der Wert 0,668 abgeleitet. Derselbe muß jedoch für natürliche WW. etwas höher gesetzt werden infolge des Gehaltes an Kieselsäure, organischen Stoffen, sowie des höheren Gehaltes an kohlen-sauren und schwefelsauren Salzen des Ca u. Mg. Es empfiehlt sich, für jede Serie von Wasseranalysen den Koeffizienten C aus dem Trockenrückstand einer Probe zu berechnen. Die Vff. kommen zu folgenden Schlüssen: 1. Die elektrische Leitfähigkeit natürlicher WW. ist eine charakteristische Konstante, deren Ermittlung zur Begutachtung derselben, sowie der Konstatierung von Veränderungen in der Zus. dieser WW. dienen kann. — 2. Durch systematische Best. der Leitfähigkeit kann die Qualität u. Konstanz der Zus. des Leitungswassers leicht kontrolliert werden. — 3. Die Best. des Trockenrückstandes aus Leitfähigkeitsmessungen ist der üblichen gewichtsanalytischen Methode vorzuziehen, da dieselbe genauer (bis 2%) und einfacher in der Ausführung ist. — 4. Die gewöhnlich angewandte Best. des Trockenrückstandes ergibt durchschnittlich einen Fehler von ca. 5%. Die Genauigkeit dieser Best. läßt sich erhöhen, falls man beim Eindampfen Na_2CO_3 zusetzt, wie es die amerikanische offizielle Vorschrift angibt. — 5. Die Best. der Leitfähigkeit kann auch angewandt werden zur Ermittlung der permanenten und vorübergehenden Härte natürlicher WW. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 1489—1528. 16/10. [20/5.] 1913. Moskau.)

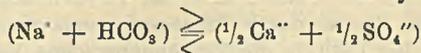
FISCHER.

C. Eijkman, Die Gärungsprobe bei 46° als Hilfsmittel bei der Trinkwasseruntersuchung. II. Mitteilung. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 37. 742; C. 1905. I. 466; Arch. f. Hyg. 62. 1; C. 1907. II. 1457.) Die Verwendung der Gärungsprobe bei 46° beruht auf der empirischen Tatsache, daß in Warmblüterfaeces regelmäßig thermotolerante Gärungsorganismen vorkommen, und daß diese in einwandfreiem W. zu fehlen pflegen. Die Methode erhebt keinen Anspruch darauf, eine reine Coliprobe zu sein; der gegen sie erhobene Einwand, daß es echte Colistämme gibt, welche nicht thermotolerant sind, wird damit hinfällig, um so mehr, als auch ähnliche Stämme in nicht zu beanstandenden Wässern vorkommen können. Die Empfindlichkeit der Probe ist trotz ihres Exklusivismus eine recht zufriedenstellende. Entgegengesetzte Angaben dürften auf fehlerhafter Versuchsanordnung beruhen, z. B. auf ungenauer Temperaturregulierung, Verschlechterung der Nährsg. infolge zu starken oder zu lange dauernden Erhitzens bei der Sterilisierung. Die BULIRSche Modifikation der Methode (l. c.) kann Vf. nicht als eine Verbesserung, sondern nur als eine unnötige u. gelegentlich zu Fehlschlüssen führende Komplikation betrachten. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 39. 75 bis 80. 27/9. 1913. Utrecht. Hygien. Inst. d. Univ.)

PROSKAUER.

P. A. Meerburg, Die Bestimmung des Alkalibicarbonatgehalts von natürlichen Wässern. Der Alkalibicarbonatgehalt von natürlichen Wässern kann entweder nach der Methode der „Vereinbarungen“, II, 165, oder nach folgender Methode bestimmt werden: Hat 1 l W. 6 deutsche Härtegrade und verbraucht zur Neutralisation a ccm $\text{N} \cdot \text{HCl}$, dann enthält es $(a - 0,3576)$ mg Mol. Alkalibicarbonat im Liter. Die Resultate, die man nach den beiden Methoden erhält, stimmen nicht ganz

überein. Die Hypothese des Vfs., wonach die Best. nur dann richtig ist, wenn die Erdalkalien nur als Bicarbonate im W. anwesend sind, hat sich als unzutreffend erwiesen. Löst man nämlich $2a$ mg Mol. NaHCO_3 und a mg Mol. CaSO_4 in W., so sollte man a mg Mol. $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ und a mg Mol. Na_2SO_4 in Lsg. haben. Das W. enthält aber auch Alkalibicarbonat. Ist nämlich in dem System:



der erste Ausdruck größer als der zweite, dann ist Alkalibicarbonat im W. anwesend. Dies folgt auch aus der Formel: $a > 0,3576$. Ist $a > 0,3576$, dann enthält das W. Alkalibicarbonat; ist $a < 0,3576$, dann ist letzteres abwesend. (Chemisch Weekblad 10. 958—59. 1/11. 1913.)

SCHÖNFELD.

J. J. Hofmann, *Prüfung der Mineral- und Medizinalwässer*. (Vgl. E. BONJEAN, Bull. d. Sciences Pharmacol. 18. 168; C. 1912. I. 292.) Zur Kontrolle der richtigen Zus. der abgefüllten Mineralwässer empfiehlt Vf., eine Best. des Trockenrückstandes, Gesamtalkalis, Chlors, der Härte u. des Fe vorzunehmen. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 8. 498—504. 1/12. 1913. Im Haag.)

DÜSTERBEHN.

Ernst Altmann, *Über ein einfaches Verfahren, Ätznatronlauge zu titrieren*. Zur Best. des Gesamt- NaOH , einschließlich des an CO_2 gebundenen, werden 10 ccm frisch gekochte, noch h. Lauge mit 25 ccm H_2O verd. und mit n. H_2SO_4 u. Phenolphthalein titriert. Zur Best. von reinem NaOH werden 10 ccm Lauge mit dest. W. und 10 ccm Chlorbariumlsg. auf 250 ccm aufgefüllt und nach dem Absetzen des kohlensauren Bariums filtriert. Die auf 200 ccm eingeeengte Lsg. wird mit n. H_2SO_4 und Phenolphthalein titriert. Die so erhaltenen Zahlen sind auf umgerechnete Kochtabellen anzuwenden. (Chem.-Ztg. 37. 1465. 20/11. 1913.)

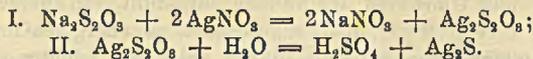
JUNG.

Paul Dutoit und Marcel Duboux, *Bestimmung der Sulfate im Wein durch die physikalisch-chemische Volumetrie*. (Vgl. Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 4. 229. 237; C. 1913. II. 1338.) Durch die Kritik von BRUNO u. TURQUAND D'AUZAY (Bull. Soc. Chem. de France [4] 13. 24; C. 1913. I. 660) veranlaßt, haben Vff. ihr Verf. zur Best. der Sulfate im Wein nochmals geprüft u. sind dabei zu folgenden Resultaten gelangt. — 1. Die volumetrische Best. der Sulfate im Wein mit $\frac{1}{4}$ -n., alkalifreier Barytlauge unter Benutzung der Leitfähigkeit als Indicator ist genauer als die gravimetrische Best., wenn die Analyse in beiden Fällen an der gleichen Menge Wein, z. B. 50 ccm, ausgeführt wird. Die Ggw. von Ca -, Mg -Salzen etc., Weinsäure, Äpfelsäure etc. in Mengen, in denen diese Körper im Wein vorzukommen pflegen, stört die Best. der Sulfate nicht. — 2. Diese Best. kann mit einer noch größeren Schärfe — die Genauigkeit beträgt 1—5 mg K_2SO_4 pro l — ausgeführt werden, wenn man als Reagens nicht $\text{Ba}(\text{OH})_2$, sondern BaCl_2 , BaBr_2 oder $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ benutzt und nach jedem Zusatz des Reagens wartet, bis die Leitfähigkeit konstant ist. Die letztere Methode, welche durch die Acidität oder Alkalinität der Fl. nicht beeinflußt wird, ergibt eine Fällungskurve, die aus zwei ansteigenden Geraden besteht, deren Schnittpunkt mit dem Ende der Fällung korrespondiert. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 1068—74. 5/12. [Juli.] 1913. Lausanne.)

DÜSTERBEHN.

J. Bodnár, *Neue und einfache titrimetrische Methode zur Bestimmung von Thiosulfat auch bei Gegenwart von Sulfid*. Das Verf. wurde ausgearbeitet zur Unters. der Schwefelkalkbrühe, welche Schwefel in Form von Polysulfid-, Thiosulfat-, Sulfid- und Sulfatverb. enthält. Es beruht auf der quantitativ nach Gleichung I verlaufenden Rk. von überschüssigem Silbernitrat mit Thiosulfat. Hierbei entsteht

ein weißer Nd. von Silberthiosulfat, welcher sich durch die Einw. von W. unter Gelb-, dann Braun- u. schließlich Schwarzfärbung (B. von Silbersulfid) nach Gleichung II quantitativ zers.:



Die doppelte Menge des in der gebildeten, titrierbaren Schwefelsäure vorhandenen Schwefels ist dem Schwefelgehalt des Thiosulfats gleich. — Man verd. 5 bis 10 ccm einer 2%igen AgNO_3 -Lsg. auf 60–70 ccm, fügt unter Schütteln die Thiosulfatlsg. hinzu, schüttelt, bis der Nd. sich zusammengeballt hat, u. die darüberstehende Lsg. vollkommen durchsichtig geworden ist, füllt bis zur Marke auf, filtriert durch Asbest, fällt in 50 ccm des klaren Filtrates das überschüssige Silber mit überschüssigem NaCl und titriert, ohne zu filtrieren, mit $\frac{1}{30}$ -n. NaOH unter Benutzung von Methylorange als Indicator. — Das Verf. kann auch zur *Titerbest. von Natriumthiosulfatlsgg.* verwendet werden. — Das bei Anwesenheit von Sulfiten gebildete Silbersulfid zers. sich zu Silbersulfat nur beim Kochen unter Ausscheidung von metallischem Silber. Der Thiosulfat-Sulfitnd. darf erst nach 1–2 Stdn. abfiltriert werden. — Während beim Verf. von GUTMANN (Ztschr. f. anal. Ch. 46. 485; C. 1907. II. 1267) die Fl. kein Chlorid enthalten darf, übt bei diesem Verf. die Anwesenheit von Chlorid keine Störung aus. (Ztschr. f. anal. Ch. 53. 37–41. 27/10. 1913. Chem. Lab. Ungar. pflanzenphysiol. u. phytopathol. Inst. Magyaróvár.)

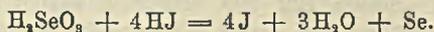
BLOCH.

L. Lévy, *Neue Methode zur Bestimmung der gesamtschwefligen Säure im Wein.* Das Verf. beruht auf der Einw. von naszierendem Wasserstoffsperoxyd. Man bewahrt 50 ccm des Weins mit 2 g Bariumsuperoxyd gut verschlossen die Nacht über auf u. fügt am folgenden Tage vorsichtig HCl zu, bis sich keine Gasblasen mehr entwickeln (2–3 ccm). Dann gibt man Ammoniumchlorid zu, kocht, filtriert, wäscht mit ein wenig ammoniumchloridhaltigen Lsg. und verfährt wie üblich (BaSO_4 , Best. A.). In einer anderen Probe von 50 ccm bestimmt man die im Wein vorhandenen Sulfate als BaSO_4 (BaSO_4 , Best. B.). Die Differenz von A u. B, multipliziert mit 0,25, ergibt die Menge schweflige S. in 50 ccm, die gleiche Differenz, multipliziert mit 5, gibt den Gehalt der schwefligen S. im Ltr. — Das Verf. gibt, verglichen mit dem Verf. von RIPPERT und mit dem Eindampf- und Jodoxydationsverf., zufriedenstellende Resultate. (Ann. des Falsifications 6. 595. Nov. Ecole des Ind. agric. Douai.)

BLOCH.

Julius Meyer und Wilhelm von Garn, *Über den Nachweis und die Bestimmung kleinster Mengen seleniger Säure. II.* Die früher mit J. JANNEK (Ztschr. f. anal. Ch. 52. 534–38; C. 1913. II. 614) ausgearbeitete Methode zum Nachweis kleiner Mengen seleniger S. mittels Natriumhydro-sulfit erwies sich bei einer Atomgewichtsbest. des Selen als noch nicht ausreichend. Es wurde daher ein anderes kolorimetrisches Verf. gewählt, das auf der Messung der Intensität der Färbung einer Jod-Jodkaliumlsg. beruht und wohl auch allgemeiner Anwendung fähig sein dürfte.

Durch die selenige S. wird aus einer Jodkaliumlsg. Jod frei gemacht:



Lsgg. mit mehr als 0,05% SeO_2 können kolorimetrisch nicht mehr bestimmt werden, da sie zu undurchsichtig sind, können dann aber gegen Thiosulfat titriert werden. Durch Zusatz von einem Tropfen Gummi arabicum kann man das Se kolloidal in Lsg. halten, wodurch die Empfindlichkeit der Rk. noch gesteigert wird. Das Ansetzen der Lsgg. geschah in folgender Weise. In die beiden Zylinder

des Colorimeters wurden je 5 ccm der Vergleichslsg. u. der zu vergleichenden Lsg. der selenigen S. gegeben. Dann wurde mit reinstem destilliertem Wasser auf etwa 70 ccm aufgefüllt, ein Tropfen Gummi arabicum u. 5 ccm 5%ig. Salzsäure hinzugefügt u. nach gutem Umrühren auf 99 ccm aufgefüllt. In beide Zylinder wurde dann gleichzeitig 1 ccm 50%ig. KJ-Lsg. gegeben u. energisch umgerührt, worauf sie in das Colorimeter eingesetzt und so der Einw. des Lichtes entzogen wurden. Nach 5 Min. werden die Intensitäten der Färbungen beider Zylinder miteinander verglichen und durch Ablassen der einen oder anderen Fl. ausgeglichen. Für gewöhnlich dürfte eine Verdünnung von 1 : 1000000 das Äußerste sein, die sich noch mit genügender Genauigkeit bestimmen läßt. Ein Versuch, die Empfindlichkeit durch Zusatz von Stärke noch zu steigern, erwies sich als nicht befriedigend, da selbst bei sonst identischen Lsgg. in den Blaufärbungen starke Verschiedenheiten auftraten. Versuche, das ausgeschiedene Jod mit Hilfe von Bzl., CHCl_3 oder CS_2 auszuschütteln u. colorimetrisch zu bestimmen, verliefen ebenfalls erfolglos. (Ztschr. f. anal. Ch. 53. 29—33. [27/10. 1913.] Chem. Inst. d. Univ. Breslau.) MEYER.

Erich Müller und Gustav Wegelin, *Die jodometrische Bestimmung von Jodidjod*. Einige nach den Angaben von VINCENT (Journ. Pharm. et Chim. 10. 481; C. 1900. I. 62) und SCHIRMER (Arch. der Pharm. 250. 448; C. 1912. II. 1697) ausgeführte Analysen zeigten, daß sich nach diesen Methoden zur *jodometrischen Best.* von *Jodidjod* keine übereinstimmenden Werte erzielen lassen. Wenn man eine saure Jodidslg. mit einem Überschuß von Jodat versetzt, so wird Jod abgeschieden und ballt sich zusammen. Dies läßt vermuten, daß Jod freies Jodion adsorbiert, welches sich der Rk. entzieht. Die Vf. haben die Methode dahin abgeändert, daß zu der sauren Reaktionsfl. so viel Bzl. zugesetzt wird, daß beim Schütteln das gesamte Jod in dieses übergeht. Dann wird mit Boraxslg. neutralisiert. Zusatz von Jodkalium vor der Titration mit arseniger S. hat auf die Titrationsergebnisse bei gutem Schütteln keinen Einfluß; indessen empfiehlt sich die Titration in Ggw. von KJ, weil das Jod weit schneller in die wss. Boraxslg. übergeht. Bei Anwendung von Bzl. läßt sich also die jodometrische Best. des Jodidjods durch Oxydation mit Jodsäure unter Vermeidung der Dest. sehr gut ausführen. Die Resultate stimmen mit denen der Destillationsmethode genau überein. Es muß nur so viel Borax zugegeben werden, daß keinesfalls freie H_2SO_4 zugegen ist. In Boraxborsäurelsg., sowie in Bicarbonatlsg. muß mit arseniger S. titriert werden, denn in diesen Lsgg. befinden sich neben dem Jod nicht zu vernachlässigende Mengen unterjodiger S. Thiosulfat, welches SCHIRMER anwendet, wird nicht ausschließlich zu Tetrathionat, sondern auch zu Sulfat oxydiert. Wenn man das ausgeschiedene Jod in Bzl. löst, kann man auch mit Bicarbonat abstumpfen und dann mit arseniger S. titrieren, ohne daß durch die CO_2 -Entw. wesentliche Mengen Jod verflüchtigt werden, indem diese vom Bzl. zurückgehalten werden. Indessen ist wegen des Verspritzens dem Borax der Vorzug zu geben. (Ztschr. f. anal. Ch. 53. 20—28. 27/10. 1913. Inst. f. Elektrochem. u. phys. Chem. Dresden.) JUNG.

L. Brandt, *Über die jodometrische Bestimmung des Arsens in Eisen und Eisen-erzen nach Fällung mit unterphosphoriger Säure*. Die von ENGEL und BERNARD (C. r. d. l'Acad. des sciences 122. 390; Ztschr. f. anal. Ch. 36. 42; C. 96. I. 725) beschriebene Ausfällung des Arsens mit *unterphosphoriger Säure* ist auch in größeren Flüssigkeitsmengen u. in nur bedeckten Gefäßen ohne Verlust ausführbar; sie läßt sich in dieser Form zur As-Best. in Eisensorten, Eisen- und Manganerzen verwenden. As-Best. durch Wägung ist, wenigstens bei Benutzung eines gewöhnlichen Trockenschrankes, nicht ausführbar, wohl aber maÑanalytisch in der von ENGEL und BERNARD beschriebenen Weise, welche noch etwas modifiziert wurde.

Als eine weitere Bestimmungsform wurde die Lsg. des Arsens in Jodit-Jodatmischung u. die Titration des ausgeschiedenen Jods aufgefunden, welche schneller ausführbar ist, der ersteren Methode aber an Genauigkeit etwas nachsteht u. eine empirische Berechnung der Resultate erfordert. Beim Vergleich der Fällungsmethode mit der Destillationsmethode zeigten sich bei der letzteren verschiedene Störungen (vgl. Chem.-Ztg. 33. 1114; C. 1909. II. 1820), die zum Teil auf die in den Erzen vorhandenen höheren Manganoxysäure zurückgeführt werden könnten, für deren vollständige Reduktion vor Beginn der Dest. gesorgt werden muß. Bei Vermeidung der Ursachen dieser Störungen stimmen die Ergebnisse der beiden Methoden gut überein. (Chem.-Ztg. 37. 1445—47. 25/11. 1471—72. 2/12 u. 1496—98. 6/12. 1913.)

JUNG.

L. Brandt, *Über die Anwendung von Diphenylcarbohydrazid als Indicator bei der Eisentitration nach der Bichromatmethode.* (Vgl. Ztschr. f. anal. Ch. 45. 95; C. 1906. I. 1187.) Die praktische Anwendung der Bichromatmethode mit Diphenylcarbohydrazid als Indicator auf die Erzanalyse gestaltet sich folgendermaßen: 1 g der Erzprobe wird in 50 ccm konz. HCl gelöst. Die fast zum Sd. erhitzte Lsg. wird tropfenweise durch salzsaure Zinnchlorürlsg. reduziert, abgekühlt und mit 50 ccm einer 5%igen Quecksilberchloridlsg. versetzt. Der Inhalt des Kolbens wird in eine große Schale gebracht, welche $1\frac{1}{2}$ l W. und 75 ccm Mangansulfatlsg. enthält. Man fügt dann 5 ccm der Indicatorlsg. hinzu und titriert mit einer eingestellten Kaliumbichromatlsg., bis die zuerst entstehende rotviolette Färbung in ein reines, vom Chromchlorid herrührendes Grün umschlägt. Zur Herstellung der Indicatorfl. löst man 0,1 g symm. Diphenylcarbohydrazid in 35 ccm konz. Essigsäure und verd. auf 100 ccm. Die Lsg. kann mehrere Tage lang benutzt werden, muß dann aber erneuert werden. Vor allem muß darauf geachtet werden, daß das feste Präparat nicht zu alt ist, weil Indicatorlsg., die aus schon vor längerer Zeit hergestelltem Präparat bereitet sind, den Farbumschlag undeutlich machen. Bezüglich der chemischen Benennung des Indicators, der im Handel als Diphenylcarbazyd bezeichnet wird, weist der Vf. darauf hin, daß der Körper seiner Konstitution gemäß als symm. Diphenylcarbohydrazid bezeichnet werden muß. Die neuen Verss. wurden hauptsächlich unternommen um den Einfl. von Arsen und Kupfer auf die Methode zu untersuchen. Es hat sich dabei ergeben, daß die Methode sich sehr wohl für die Zwecke des Eisenhüttenlaboratoriums eignet und der Methode von ZIMMERMANN-REINHARDT nicht nachsteht. Sie ist wie diese eine empirische Methode u. erfordert eine Korrektur für den bei kleinen Eisenmengen eintretenden verhältnismäßig höheren Verbrauch. Der Verlauf der Rk. wird durch dieselbe Mangansulfat-Schwefelsäure-Phosphorsäuremischung günstig beeinflusst, welche bei der Permanganatmethode die Einw. auf die HCl verhindert. Eine weitere günstige Wrkg. äußert diese Mischung bei Ggw. von trivalentem Arsen, dessen Einw. völlig aufgehoben wird, so daß man Erze mit 0,75% As titrieren kann, ohne As vorher zu oxydieren. Dieselbe Erscheinung konnte bei der Tüpfelmethode nachgewiesen werden, während sie bei der Methode von ZIMMERMANN-REINHARDT nicht eintritt. Platin und Kupfer verhalten sich ebenso wie bei der Permanganatmethode in salzsaurer Lsg. Die negative Wirkung des Kupfers (Chem.-Ztg. 32. 830) konnte auch bei der Bichromatmethode nachgewiesen werden. (Ztschr. f. anal. Ch. 53. 1—20. 27/10. 1913.)

JUNG.

Konrad Schenk, *Beitrag zur schnellen Analyse von Bronzen.* Zur Analyse von Bronzen empfiehlt der Vf. folgenden Weg: 1 g Späne werden in 10 ccm konz. HNO₃ auf dem Wasserbad gelöst. Sn scheidet sich sofort als Zinnhydroxyd ab. Die überschüssige S. wird verjagt und eingedampft, der Rückstand wird mit W. auf-

genommen u. 3 ccm verd. HNO_3 zugefügt. Man läßt die Metazinnsäure absitzen, filtriert, wäscht aus, verascht das Filter, glüht und wägt SnO_2 ; zur Best. der Verunreinigungen muß SnO_2 aufgeschlossen werden und Cu, Zn, Pb und Fe darin bestimmt werden. Im Filtrat der Metazinnsäure wird Pb und Cu gleichzeitig elektrolytisch bestimmt. Die von Cu und Pb befreite Lsg. wird eingedampft und zur Abscheidung des Fe und Al schwach ammoniakalisch gemacht. Zur elektrolytischen Abscheidung des Zinks ist völlige Abwesenheit von Nitraten u. Ammoniaksalzen erforderlich. Das Filtrat wird daher mit NaOH zur Trockene verdampft, mit konz. H_2SO_4 aufgenommen u. nochmals eingedampft, der Rückstand wird mit W. aufgenommen und mit festem Ätznatron versetzt. Aus dieser Lsg. wird das Zink elektrolytisch abgeschieden. (Chem.-Ztg. 37. 1464. 20/11. 1913. Lab. von Dr. ASBRAND u. Dr. SCHENK. Hannover-Linden.) JUNG.

Ludwig Kopa, *Flammenreaktionen auf Alkali- und Erdalkalimetalle*. Der Vf. empfiehlt zur Ausführung von Flammenrkk. statt des Platindrahtes ein *Graphitstäbchen*, das man sich aus einem gewöhnlichen Bleistift herstellen kann. (Chem.-Ztg. 37. 1506. 9/12. 1913. Göding.) JUNG.

F. Rathgen, *Über einen mikrochemischen Nachweis von Aluminium*. Beim Aufschließen von *Aluminiumverbb.* mit *Ammoniumfluorid* und *Schwefelsäure* stellt der geglühte, in W. und HCl nicht l. Rückstand u. Mk. regelmäßige, meistens farblose, zum Teil gelblich gefärbte Sechsecke dar, welche der Vf. nach ihrer kristallographischen Beschaffenheit für Tonerde in Form von *Korund* hält. Diese Rk. eignet sich zum mikrochemischen Nachweis von Aluminium. In einem kleinen Platintiegel gibt man zu der zu untersuchenden Substanz $\frac{1}{8}$ — $\frac{1}{4}$ ccm kryst. Ammoniumfluorid und 4—5 Tropfen konz. H_2SO_4 , erwärmt vorsichtig, bis die H_2SO_4 verjagt ist und erhitzt auf Rotglut. Der Rückstand wird u. Mk. untersucht. Gelbliche Krystalle enthalten etwas Eisen. *Magnesium* enthaltendes Material gibt bei der gleichen Rk. Tetraeder, die vielleicht aus *Periklas*, MgO , bestehen, *Calcium* scheint *Anhydrit* zu liefern. (Ztschr. f. anal. Ch. 53. 33—37. 27/10. 1913. Lab. d. Kgl. Museen Berlin C.) JUNG.

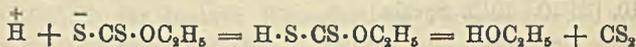
C. W. Wright, *Schnelle Bestimmung von Mangan, Vanadium und Titan nebeneinander in Roheisen und Stahl*. *Mangan, Vanadium und Titan* können mit genügender Genauigkeit in vielen Fällen bestimmt werden, indem 1,1 g Stahl oder Roheisen in 35 ccm HNO_3 (1,2) gel. werden, Graphit abfiltriert, Natriumwismutat zugefügt und organische Substanz durch Erhitzen zerstört wird. Dann wird mit schwefeliger S. geklärt, abgekühlt, filtriert u. $\frac{1}{10}$ -n. Ferrosulfat u. $\frac{1}{30}$ -n. Permanganat zugefügt. Solange noch Ferrosulfat im Überschuß vorhanden ist, verschwindet die Farbe des Permanganats sofort, sobald als die Oxydation des Vanadiums beginnt, tritt eine deutliche Verzögerung beim Verschwinden der Farbe ein, man liest ab und titriert zu Ende. Der Gehalt an Vanadium und Mangan läßt sich hieraus berechnen. Die Lsg. wird nun in eine Vergleichsröhre gegossen und H_2O_2 zugefügt und auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt. Zu einer ebenso behandelten Lsg. von Stahl oder Roheisen, welche kein Ti oder V enthält, wird eine Menge Vanadiumsg., welche der in der untersuchten Lsg. gleich ist, zugesetzt. Nach Zusatz von H_2O_2 wird eine n. Lsg. von Titan zugesetzt und verglichen. (Chem. News 108. 248—49. 21/11. 1913.) JUNG.

Edmund Knecht, *Titanbestimmung durch Titration*. Die *Titanbest.* durch Titration mit *Methylenblau* (vgl. NEUMANN u. MURPHY, Ztschr. f. angew. Ch. 26. 615; C. 1913. II. 1941) ist bereits früher von KNECHT und HIBBERT (Journ. Soc.

Chem. Ind. 28. 189) beschrieben worden. Es ist aber nicht richtig, daß die Methylenblaumethode eine Methode ist, welche gestattet, Titan direkt in Gegenwart von Fe, Kieselsäure usw. zu bestimmen. Vielmehr findet eine Reduktion der Ferrisalze durch Titanchlorür statt (vgl. KNECHT und HIBBERT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 1550; C. 1903 II. 145), worauf sich eine vielfach verwendete Methode zur Best. von Ferrieisen gründet. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 734—35. 5/12. [3/11.] 1913.) JUNG.

R. Fosse, *Über die Identifizierung des Harnstoffs und seine Fällung aus außerordentlich verdünnten Lösungen.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 151; C. 1913. II. 972.) Die Abscheidung des Harnstoffs erfolgt mittels Xanthydrol als *Dixanthylharnstoff*, $O\langle(C_6H_4)_2\rangle CH \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH\langle(C_6H_4)_2\rangle O$. Es ist leicht, 3—5 cg Harnstoff in dieser Form durch die Analyse zu identifizieren, $\frac{1}{100}$ mg auf mikrochemischem Wege zu erkennen und aus einer Lsg. 1 : 1000000 zu fällen. — Enthält die Lsg. mehr als einige cg Harnstoff pro l, so verdünnt man sie mit dem gleichen Volumen Essigsäure u. versetzt sie mit einer 5%ig. alkoh. Lsg. von Xanthydrol (ca. 300 ccm pro 1 g Harnstoff) und der gleichen Menge Essigsäure. Die Kondensation ist in einigen Stdn. beendet. Man kann auch 2 Tle. der wss. Harnstofflsg. mit 7 Tln. Essigsäure und 1 Tl. 10%ig. alkoh. Xanthydrolsg. versetzen. Die Kondensation ist alsdann in weniger als einer Stde. vollendet. Zur Reinigung des Dixanthylharnstoffs benutzt man seine Beständigkeit gegen sd. Alkalilaugen, seine Schwerlöslichkeit in den üblichen Lösungsmitteln u. seine Krystallisierbarkeit aus sd. Pyridin. — Um $\frac{1}{10}$ mg Dixanthylharnstoff zu erkennen, löst man die Substanz in 2 ccm sd. A., filtriert u. untersucht den Rückstand des Filtrats u. Mkr.; bei schwacher Vergrößerung erscheinen Stäbchen, bei starker Vergrößerung rechtwinklige, konzentrisch gruppierte Nadeln (Figg. im Original). Eine Lsg. von 0,25 g Xanthydrol u. 0,01 g Harnstoff in 1 l 10%ig. Essigsäure trübt sich nach einigen Min., eine harnstofffreie Lsg. erst nach längerer Zeit und weniger intensiv. Eine Lsg. von 0,75 g Xanthydrol u. 0,0485 g Harnstoff in 5 l 10%ig. Essigsäure scheidet im Laufe mehrerer Tage 0,3475 g Dixanthylharnstoff ab. Aus einer solchen Lsg., die 1 mg Harnstoff pro l enthält, läßt sich dieser in der gleichen Weise abscheiden und in der oben beschriebenen Weise u. Mk. identifizieren. — Völlig reiner Dixanthylharnstoff bedarf zur vollständigen Zers. zu einer braunen Fl. eines 8 bis 15 Min. langen Aufenthaltes im Phenylätherdampf (261° korr.). (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 948—51. [17/11.* 1913.]) DÜSTERBEHN.

Bror Holmberg, *Titrimetrische Bestimmung von Kaliumxanthogenat.* Die freie Xanthogensäure zerfällt leicht in A. u. Schwefelkohlenstoff (vgl. v. HALBAN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2418; Ztschr. f. physik. Ch. 82. 325; C. 1912. II. 1331; 1913. I. 1269). Diese Rk. verläuft quantitativ und hinreichend schnell (längstens in 10 Min. bei gewöhnlicher Temp.), um das K-Xanthogenat gemäß der Gleichung:



mit einer bekannten Menge S. (HCl) zu zers. u. den Säureüberschuß durch Zurücktitration mittels Alkalii [Ba(OH)₂ unter Anwendung von Phenolphthalein oder Methylrot als Indicator] zu bestimmen. Ein Äquivalent verbrauchter S. entspricht einem Äquivalentgewicht von dem Salze.

Mit Hilfe von Kaliumxanthogenat läßt sich zweiwertiges Quecksilber schneller und bequemer als in irgend einer anderen Weise bestimmen, und die Genauigkeit ist dieselbe wie bei jeder acidimetrischen Titrierung. Das Quecksilber wird als swl. Mercurixanthogenat gefällt (selbst aus Quecksilbereyanid u. Amidoquecksilbersulfat)

und der Überschuß des Kaliumxanthogenats bestimmt, wie oben angegeben. Die Titration des Xanthogenatüberschusses kann direkt, ohne Entfernung des Quecksilberxanthogenats, erfolgen, wenn Chloride, Bromide oder Sulfate anwesend waren, nicht aber, wenn die Lsg. einen so starken Komplexbildner wie das Jodion enthält; in diesem Falle ist es notwendig, das Quecksilberxanthogenat erst abzufiltrieren und dann das Kaliumxanthogenat im Filtrat zu bestimmen. Voraussetzung ist, daß neben zweiwertigem Quecksilber keine anderen durch Xanthogenate fällbaren Metalle und keine oxydierenden Stoffe (wie Salpetersäure) anwesend sind, auch, daß die Lsg. keine so schwachen SS. oder Basen enthält, daß sie nicht titrimetrisch bestimmbar sind. — Zu der neutralen Lsg. von Quecksilberchlorid wird eine abgewogene, in etwas W. gel. Menge Kaliumxanthogenat zugesetzt, dann unmittelbar HCl im Überschuß zugefügt, dann wird direkt mit Baryt unter Anwendung von Phenolphthalein oder Methylrot (unmittelbar vor der Rücktitration von neuem zuzusetzen) zurücktitriert.

Über die Haltbarkeit des Kaliumxanthogenats. Eine Kaliumxanthogenatlsg. ist auch beim Aufbewahren in CO₂-Atmosphäre wenig haltbar. Das feste Salz wird beim Liegen an der Luft langsam zers. Dagegen kann es in trockener Luft, im Exsiccator über Schwefelsäure, gut aufbewahrt werden, und da es sich aus absol. A. umkrystallisieren u. so reinigen läßt, braucht seine Zersetzlichkeit kein Hindernis für seine Anwendung in der Analyse zu sein. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3853 bis 3959. 6/12. [18/11.] 1913. Univ. Lund.)
BLOCH.

Ottorino Carletti, Modifikationen der volumetrischen Methode nach Fehling-Soxhlet. Die größte Schwierigkeit der volumetrischen Zuckerbestimmungsmethode liegt im Bestimmen des Endpunktes der Reduktion. Die zur Zeit angewandte Prüfung des mit Essigsäure angesäuerten Filtrats durch Zusatz von Kaliumferrocyanid auf Kupferoxyd gibt oft zu Trugschlüssen Veranlassung, da auch ein dreifaches Filter oftmals noch Kupferoxydul durchläßt. Die neue Methode soll hier Abhilfe schaffen. Sie beruht auf der Beobachtung, daß das Cuprodiacyanid ohne Einfluß auf Phenolphthalein ist, während die geringste Spur Cuprisalz sofort eine Rotfärbung auslöst. An Reagenzien braucht man eine 10%ige KCN-Lsg. u. eine Phenolphthaleinlsg., die wie folgt hergestellt wird: 1 g Phenolphthalein wird mit 10 g KOH, 5 g Zinkstaub und genügend W. bis zur Entfärbung gekocht, filtrieren und auf 100 ccm auffüllen. Die Lsg. hält sich genügend lange in gelber Flasche. Bei der Analyse verfährt man folgendermaßen: Man gibt in gewohnter Weise die Zuckerlsg. zur kochenden FEHLINGschen Lsg. Ist der Endpunkt der Titration anscheinend erreicht, mischt man einen Tropfen der Fl. mit einem Tropfen Phenolphthaleinlsg. in einer Porzellanschale und gibt 2—3 Tropfen KCN-Lsg. hinzu. Enthält die Titrationsflüssigkeit noch CuO, so entsteht sofort eine scharfe Rotfärbung. Die Rk. ist so scharf, daß sie noch mit einem Tropfen einer Verdünnung von 0,5 ccm FEHLINGscher Lsg. in 500 ccm W. eintritt. (Boll. Chim. Farm. 52. 747—48. 31/10. [26/10.] 1913. Spezia.)
GRIMME.

M. Rosenblatt, Bemerkung zu einer Mitteilung von G. Sonntag: „Die Methode von Gabriel Bertrand zur Zuckerbestimmung“. (Vgl. Biochem. Ztschr. 53. 501; C. 1913. II. 904.) Es ist berechtigt, die BERTRANDsche Methode der Zuckerbest. mit dem Namen dieses Autors zu bezeichnen, wie dies allgemein üblich ist, da erst die sorgfältige Ausarbeitung des allerdings von MOHR eingeführten Prinzips und die eingehende Anwendung durch BERTRAND u. seine Schüler die allgemeine Anwendung des Verf. zur Zuckerbest. ermöglicht hat. (Biochem. Ztschr. 57. 335 bis 336. 22/11. [17/10.] 1913. Paris.)
RIESSER.

J. Kluver, *Die Bestimmung der Zuckerarten in Konfitüren und analogen Substanzen auf chemischem und biologischem Wege.* Für die Best. von *Kartoffelsirup* ist die Gärungsmethode (Chemisch Weekblad 10. 321) geeignet. Nach dieser Methode wird der Maltosegehalt des Sirups bestimmt, und daraus die Menge des Kartoffelsirups berechnet. Die Methode ist auch zur Unters. von Milchprodd., in welchen Lactose, Maltose, Rohrzucker und Invertzucker nebeneinander bestimmt werden müssen, geeignet. (Chemisch Weekblad 10. 859—60. 27/8. 1913. XI. Internat. Kongreß für Pharmazie. Scheveningen.) SCHÖNFELD.

Iwan Rösényi, *Zur Kenntnis des Kaffees.* Analytische Unterss. haben gezeigt, daß die Menge der *Kaffeemasche*, sowie ihre Alkalinität zur Orientierung dienen kann, falls die mikroskopische Unters. in gemahlenem Kaffee das Vorhandensein von Cerealien ergibt, und daß man aus der Alkalinität der Asche, bezogen auf 100 g, auf die Menge der vorhandenen Cerealien schließen kann. (Chem.-Ztg. 37. 1482—84. 4/12. 1913. Chem. u. Lebensmitteluntersuchungsinst. Budapest.) JUNG.

Ivar Bang, *Über die Mikromethode der Blutzuckerbestimmung.* (Vgl. Biochem. Ztschr. 49. 19; C. 1913. II. 178.) Die früher beschriebene *Mikromethode zur Best. des Blutzuckers* ist in verschiedener Hinsicht verbessert u. vereinfacht worden. Es genügt die Anwendung von nur 1 cem Cu-Lsg. Dann muß aber die zur Enteiweißung gebrauchte saure Salzlsg. statt Essigsäure HCl enthalten. Zur Vermeidung des O₂-Zutritts zur reduzierten Lsg. empfiehlt Vf. Verschuß des Kölbchens mittels Gummischlauchs und einer modifizierten PLANSCHEN Pinzette. Zur Titration wird jetzt ausschließlich $\frac{1}{200}$ -n. Jodlsg. angewandt, die stets frisch zu bereiten ist, da der Titer schon nach 24 Stdn. stark geändert ist. Die Titration soll bis zu bleibender (30—60 Sek.) Jodstärkerk. geführt werden.

Das Mikroverf. ist auch für *Harnzuckerbest.* gut verwendbar. Im Blut liefert die Mikromethode um ca. 10% höhere Werte als die Makromethode, absolut etwa 0,01—0,015% mehr. Das Blut verbraucht nämlich an sich schon etwas Jod. Dieser Jodverbrauch entspricht genau dem Unterschied zwischen Mikro- u. Makromethode. Er ist eine konstante Größe u. beträgt beim Kaninchenblut 0,01 mg Zucker, ebensoviel beim Menschenblut, auch beim Diabetiker. Im allgemeinen wird es genügen, von den bei der Mikromethode gefundenen Werten 0,015% Zucker zu subtrahieren. (Biochem. Ztschr. 57. 300—12. 22/11. [17/10.] 1913. Lund. Med.-chem. Inst. d. Univ.) RIESSER.

R. Droste, *Über anormale Butter und den Wert der chemischen Konstanten für ihre Beurteilung.* Vf. schildert die Gefahren, die in der Begutachtung von Butter auf eine Konstante liegen, und macht auf die Unsicherheiten des neuen Entwurfes des Kaiserl. Gesundheitsamtes zu Festsetzungen über Speisefette und Speiseöle aufmerksam. (Pharm. Zentralhalle 54. 1265—69. 4/12. 1913. Hannover.) GRIMME.

N. Welwart, *Zur Analyse des Türkischrotöles.* Die von FAHRION (S. 79) angegebene Methode der direkten *Wasserbest.* im *Türkischrotöl* ist nicht neu. Der Vf. widerlegt verschiedene Angaben FAHRIONS und behauptet, daß die Methode der Verseifung mit alkoh. Lauge zu ganz unbrauchbaren Ergebnissen führt. (Chem.-Ztg. 37. 1524—25. 11/12. [10/11.] 1913. Wien.) JUNG.

W. Fahrion, *Zur Analyse des Türkischrotöles.* Entgegnung auf die Angriffe von WELWART (vgl. vorstehendes Ref.) (Chem.-Ztg. 37. 1525. 11/12. [22/11.] 1913. Feuerbach-Stuttgart.) JUNG.

Maurice François, *Laboratoriumsnotizen.* — *Über die Bestimmung des Kaffees in den Colapräparaten und insbesondere in den Colakügelchen.* Es wurden 3 Verf.

zur Kaffeinbest. in den Colapräparaten miteinander verglichen, und zwar das Magnesiaverf. des Codex mit Chlf. als Lösungsmittel und Wägung des in einem aliquoten Teil der Lsg. enthaltenen Kaffeins, ein diesem sehr ähnliches Verf., bei welchem das Gemisch von Magnesia und Colapräparat in einem Extraktionsapp. mit Chlf. erschöpft wird, und das Dicarbonatverf. von MEILLÈRE (Journ. Pharm. et Chim. [7] 5. 438; C. 1912. I. 2081). Die Resultate waren folgende. Das Gemisch von MgO und Colaextrakt, Colafluidextrakt oder Colakügelchen wird dadurch völlig trocken erhalten, daß man es 48 Stdn. lang an der Luft, besser noch über H_2SO_4 stehen läßt. Das trockene, sehr fein pulverisierte Gemisch wird vom Chlf. vollständig durchdrungen und gibt das gesamte, in ihm enthaltene Kaffein an das Chlf. ab. Das resultierende Kaffein ist aschefrei und enthält nur ca. 3% in HCl unl. Verunreinigungen. Die Grundlagen des Verf. des Codex sind also einwandfrei, und es liegt keine Veranlassung vor, das Prinzip zu ändern, dagegen ist darauf sorgfältig zu achten, daß das zu extrahierende Gemisch völlig trocken und sehr fein pulverisiert ist.

Das beim Colaextrakt und -fluidextrakt vorgeschriebene Verf. des Codex ließe sich indessen dadurch verbessern, daß man das Gemisch in dem vom Vf. kürzlich (S. 93) beschriebenen App. extrahiert und den gesamten Chloroformauszug in der l. c. angegebenen Weise zur Best. verwendet. Das Gleiche gilt auch für die Best. des Kaffeins in den Colakügelchen.

Das Verf. des Codex (Erschöpfen des Magnesia-Colagemisches mit Chlf.) ist für die Analyse der Colanuß selbst nicht anwendbar. Das Colapulver wird von der Magnesia nicht völlig durchdrungen, das Kaffein infolgedessen nicht in seiner Gesamtheit freigemacht und vom Chlf. aufgenommen. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 8. 411—22. 1/11. 451—58. 16/11.; Ann. des Falsifications 6. 596—608. Nov. 1913.)

DÜSTERBEHN.

Technische Chemie.

H. Selter, Verwendung von Chlorkalk zur Entkeimung von Trinkwasser im Großbetrieb. Zur Feststellung, ob die Menge Chlorkalk wirksam sei, geht man so vor, daß neben den Keimzahlen auch der Gehalt an Colibacillen durch Anreicherung von Wassermengen bis zu 100 ccm bestimmt wird. Der zur Verwendung gelangende Chlorkalk soll etwa 35% wirksames Chlor enthalten. Die ungünstigen Resultate, welche andere Vf. mit dem Chlorkalk erhalten haben, sind wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß die chemische Zus. des Trinkwassers nicht für eine Chlorbehandlung günstig lag. Wird Chlorkalk in Verdünnung von 1 bis 3 Millionen einem nicht allzustark verunreinigten W. zugesetzt, so ist es ein ausgezeichnetes Mittel zur Entkeimung des W., falls das Mittel 4—6 Stdn. einwirken kann, bevor das behandelte W. dem Konsument zugeführt wird. Talsperrenwasser, das bei gut gebauten Anlagen selten über 1000 Keime hat, wird durch Zusatz von 1 g Chlorkalk zu 1 cbm W. genügend desinfiziert. Doch wird man zu Zeiten der Schneeschmelze oder nach lang andauernden Regenfällen bei geringer Wasserführung der Talsperre, falls die Menge des der Sperre zufließenden W. sehr groß ist, u. dieselbe nicht zu sehr verunreinigt ist, oder wenn im Sommer bei niedrigem Wasserstande das W. am Boden der Sperre zu faulen beginnt, mehr Chlorkalk verwenden müssen. Über ein Verhältnis von 1 : 3 Millionen wird man selten hinausgehen brauchen.

Bei der Desinfektion des W. spielt der Gehalt an organischen Stoffen und die sonstige chemische Beschaffenheit des W. eine große Rolle. Auf alle Fälle muß Flußwasser vorher erst durch Filter so weit gereinigt werden, daß es dabei einen großen Teil der organischen Substanzen verliert. Das W. muß daher vor seiner

Chlorkalkbehandlung geprüft werden. In abgekochtem Rheinwasser waren Typhusbacillen nach 7 Stdn. nicht mehr zu finden; in mit Chlorkalk versetztem W. werden Choleravibrionen nach 2 Stdn. vernichtet. Eine Gesundheitsschädigung durch mit Chlorkalk behandeltes W. ist ausgeschlossen; auch kann der Geschmack bei geeigneter Wasserbehandlung nicht verändert werden. (Zentralbl. f. allgem. Gesundheitspflege 32. 241—54. Bonn. Hyg. Inst. d. Univ.)
PROSKAUER.

Carl Haller, *Über Sterilisierung des Wassers mittels Kalk*. Die Abtötung der Organismen ist nicht lediglich dem toxischen Effekte des Kalkes zuzuschreiben, sondern sie wird dann erreicht, wenn die Kalkdosierung eine derartige ist, daß sie die im W. enthaltene freie u. halbgebundene Kohlensäure neutralisiert u. die Magnesia fällt. Es werden dann die Bakterien der Typhus- u. Coligruppe innerhalb 48 Stdn. abgetötet, vorausgesetzt, daß das W. keine allzu großen Mengen von organischer Substanz besitzt. Die Darmbakterien können im W., das keine freie und halbgebundene Kohlensäure enthält, nicht weiter leben. W., welches mittels Kalk enthärtet worden ist u. durch Typhusbacillen oder Abwasser infiziert wurde, wird bald wieder genießbar, wenn man freien Kalk zusetzt. (Der städtische Tiefbau 4. 299—303. Ulm.)
PROSKAUER.

G. Mane, *Beiträge zu den Verfahren der Wasserenthärtung*. Vf. berichtet über seine Verss. zur Enthärtung des Sonderburger Leitungswassers. Der zur Enthärtung nötige Kalkzusatz wurde wie folgt bestimmt: Versetzen von 200 ccm W. mit 100 ccm titriertem Kalkwasser, auf kochendem Wasserbade $\frac{1}{2}$ Stde. bedeckt stehen lassen, abkühlen, auf das ursprüngliche Vol. bringen und sofort 200 ccm abfiltrieren. Unverändertes $\text{Ca}(\text{OH})_2$ mit $\frac{1}{10}$ -n. HCl titrieren (Phenolphthalein). Umrechnen des gebundenen CaO auf 1 cbm. — Für die Best. der zur Enthärtung nötigen Sodamenge empfiehlt Vf. folgende Methode: 500 ccm W. mit 10 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Sodalsg. auf dem Wasserbade zur Trockne verdampfen, Rückstand zwecks vollständiger Zers. des MgCO_3 im Heißblutschrank auf $150\text{--}180^\circ$ erhitzen, dann mit wenig W. erwärmen, durch kleines Filter filtrieren, mit wenig ausgekochtem W. auswaschen. Im Filtrat unverbrauchte Soda mit $\frac{1}{10}$ -n. HCl titrieren (Methylorange). Berechnen des Verbrauches auf 1 cbm W. und 97%ige Soda. (Pharm. Zentralhalle 54. 1235 bis 1238. 27/11. 1913. Sonderburg, Alsen.)
GRIMME.

P. Rohland, *Das Kolloidtonreinigungsverfahren für die Abwässer der Brauereien usw. und die Regelung der Abwasserfrage*. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 36. 553—56. 8/11. — C. 1913. I. 2006.)
SCHÖNFELD.

Camille Matignon, *Die industrielle Synthese von Salpetersäure und Ammoniak*. Eine zusammenfassende Besprechung der wichtigsten technischen Vff. zur Fixierung des Luftstickstoffs. (Revue générale de Chimie pure et appl. 16. 357—65. 16/11. 381—88. 30/11. 1913.)
GRIMME.

J. B. C. Kershaw, *Ein neues Diaphragmaverfahren zur Gewinnung von Alkali und Chlorverbindungen durch Elektrolyse*. Betriebstechnische Angaben über das BILLITER-SIEMENSsche Verf. aus den danach arbeitenden Fabriken und Angaben über die Erträge und Kosten dieses Verf. (Journ. Soc. Chem. Ind. 32. 995—98. 15/11. [23/4.] 1913.)
RÜHELE.

Albert Granger, *Über die Färbungen, welche die kupferhaltigen Gläser annehmen*. Die Gläser werden durch Cu blau gefärbt, wenn der Kupfergehalt gering ist; mit 0,05 CuO auf ein Mol. Base erzielt man eine völlig genügende blaue

Färbung. Verstärkt man den Kupfergehalt, so erhält das Glas eine Neigung zum Grünwerden. Durch eine Abnahme des Alkaligehaltes wird die Grünfärbung verstärkt, vor allem aber durch einen Zusatz von Tonerde und in erster Linie von Borsäure. Die borsäurehaltigen Gläser sind sehr dunkel gefärbt. Der Hauptfaktor bei der Erzielung einer blauen Farbe ist ein geeignetes Verhältnis unter den Basen; der SiO_2 -Gehalt des Glases ist ohne merklichen Einfluß auf die Färbung desselben. Dieser Satz gilt für die Gläser mit CaO , BaO , PbO , ZnO , K_2O und Na_2O . MgO beeinflußt die Färbung nicht, gibt aber schlechte Gläser. — Gewisse Gläser besitzen die Neigung, beim plötzlichen Abkühlen rotes Cu abzuscheiden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 935—38. [17/11.* 1913].) DÜSTERBEHN.

A. Müntz und H. Gaudechon, *Beitrag zur Kenntnis des Tons*. Vf. haben versucht, die verschiedenen Sorten von Ton (Ton im Sinne der SCHLOESINGSchen Definition) dadurch zu charakterisieren, daß sie dieselben in wss. Suspension sowohl durch die Schwere allein, als auch durch Vereinigung der Schwere mit der Wrkg. des elektrischen Feldes zur Abscheidung brachten und die Menge Ton, welche sich in einer bestimmten Zeit absetzte, bestimmten. Es ergab sich, daß das elektrische Feld auf die Tonteilchen von verschiedenem Feinheitsgrade im umgekehrten Sinne wie die Schwere wirkt, also die feinsten Tonteilchen am schnellsten sedimentiert, während unter dem Einfluß der Schwere allein die größten Tonteilchen am schnellsten zu Boden sinken. Die kombinierte Wrkg. der beiden Kräfte kann also zur Charakterisierung der Tone nicht dienen, wohl aber die Schwere allein. Es wird vorgeschlagen, diejenigen Tonteilchen als grob zu bezeichnen, die sich in 4 Stdn. absetzen, solche als mittelfein, fein und sehr fein zu bezeichnen, welche in 16, bezw. 48 Stdn. ausfallen, bezw. nach Ablauf von 48 Stdn. noch suspendiert bleiben. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 968—74. [24/11.* 1913].) DÜSTERBEHN.

Hugo Richter, *Über die Feststellung des Gebrauchswertes von Schamottesteinen für die Kalköfen in Zuckerfabriken*. Zu den Versuchen dienten 15 Schamottesteine verschiedener Herkunft; sie wurden folgenden Prüfungen unterzogen: Best. des Schwindens nach dem Erhitzen, Best. des Raumgewichtes, Berechnung der D., des Dichtigkeitsgrades und des Undichtigkeitsgrades. Sämtliche Steine wurden diesen Prüfungen sowohl vor als auch nach zweistündigem Glühen im elektrischen Widerstandsofen nach RIEKE-SIMONIS unterworfen. Es hat sich gezeigt, daß eine regelmäßige Untersuchung des Schamottematerials der Zuckerfabriken sehr wünschenswert ist, u. daß in dem angegebenen Verf. ein Verf. vorliegt, das verhältnismäßig schnell die Feststellung des Gebrauchswertes solcher Steine dort, wo elektrische Kraft vorhanden ist, ermöglicht. Wegen aller Einzelheiten vgl. Original. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1913. 963—87. Nov. 1913. Inst. f. Zuckerind.) RÜHLE.

E. Saillard, Wehrung und Ruby, *Die Schamottesteine der Kalköfen und ihre Feuerfestigkeit*. Solche Schamottesteine sollen bei der im Ofen herrschenden Brenntemp. nicht schmelzen, der Einw. der im Ofen vorhandenen Stoffe (CaO , Koksasche) Widerstand leisten und beim Erhitzen nicht zu großen Volumänderungen unterliegen. Nach dieser Richtung wurden 23 Schamottesteine geprüft, derart, daß je eine Durchschnittsprobe der Steine nach dem Pulvern analysiert und nach Zubereitung kleiner Kegel, nach Art der SEGER-Kegel, im Mékerofen auf Schmelzbarkeit geprüft wurde. Der SiO_2 -Gehalt der Steine schwankte zwischen 75 u. 92%, der Al_2O_3 -Gehalt zwischen 21 u. 2,28%, der Fe_2O_3 -Gehalt, soweit vorhanden, zwischen 4 u. 0,4%, der CaO -Gehalt war 0 oder sehr gering, mit Ausnahme eines Steines, der bei 92,08% SiO_2 enthielt 5,3% CaO , 2,28% Al_2O_3 und 0,4% Fe_2O_3 . Die Versuchskegel schmolzen bei mehr als 1500°; die Temp. in Kalköfen überschreitet

selten 1200—1300°. Die Schamottesteine, die das meiste Al_2O_3 enthielten, schmolzen am schwersten; Steine mit 18—21% Al_2O_3 blieben bei 1600° unberührt, solche mit 11% Al_2O_3 schmolzen bei etwa 1500°. Die Schmelztemp. stieg dann wieder mit dem Gehalte an SiO_2 bis zur Schmelztemp. der reinen SiO_2 (etwa 1800°). Die Zunahmen des Volumens unter der Einw. erhöhter Temp. betragen 0—9% des Volumens; sie schienen bei den geprüften Steinen nicht an deren chemische Zus. gebunden zu sein. Zusatz von 10% CaO zu den gepulverten Steinen setzte den F. der Steine herab; diese Wrkg. war weniger ausgesprochen bei Schamottesteinen mit hohem SiO_2 -Gehalte. Zusatz von Fe_2O_3 wirkte schwächer als etwa gleiche Mengen CaO , also stärker als Fe_2O_3 -haltige Koksaschen. Die Wrkg. des CaO war deshalb, und da im Koksofen im Mittel 2 Tle. Koksasche auf 100 Tle. CaO kommen, mehr zu fürchten als die der Koksasche. Bei Prüfung von Schamottesteinen ist demnach zunächst ihre chem. Zus., und dann ihr Verhalten im Feuer für sich, sowie bei Ggw. von CaO und Fe_2O_3 festzustellen. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1913. 987—97. Nov. 1913.) RÜHLE.

Konrad Kubierschky, *Die künstlichen Düngemittel und ihre Bedeutung für die Weltwirtschaft*. Vortrag über die Entw. der Industrie der künstlichen Düngemittel. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 721—29. 5/12. [30/10.] 1913. Eisenach.) JUNG.

R. Loebe, *Metallurgie, einschließlic Elekrometallurgie*. Bericht über den Stand vom Juli 1912 bis Juli 1913. (Fortschr. d. Chemie, Physik u. physik. Chemie 8. 255—76. 1/12. 1913.) BLOCH.

A. Hänig, *Die modernen Eisenlegierungen und ihre Verwendung in der Eisen- und Stahlindustrie*. (Vgl. Elektrochem. Ztschr. 20. 40—43; C. 1913. I. 547.) *Ferrowolfram*. Zur Bearbeitung der harten Konstruktionsstähle sind noch härtere Werkzeugstähle erforderlich, die man jetzt durch Hinzufügung von Wolfram zu dem Eisen erhalten kann. Es wird die Geschichte der *Wolframstähle* und des *Ferrowolframs* geschildert. Bis zu 3% Wo erhöht sich die Festigkeit der Kohlenstoffstähle bedeutend, ohne daß die Dehnbarkeit beeinträchtigt wird. Auch die Elastizitätsgrenze wird durch Wo -Zusatz erhöht. Die größte Festigkeit solcher Wolframstähle wird erreicht, wenn der C-Gehalt auf 0,9% gestiegen ist. Unterhalb dieser Grenze werden die Stähle brüchig, was man aber durch Hinzufügen von Chrom paralysieren kann. Durch Hinzufügen von etwas *Ferro-Molybdän* oder *Ferro-Vanadium* erhält man die *Rapidstähle*. Ferro-Wolfram wird aus Wolframiterzen im elektrischen Ofen dargestellt. Es werden dann noch die Fundorte der Wolfram-erze angegeben.

Ferro-Molybdän wirkt auf Eisen noch weit markanter als Wolfram ein und liefert ein Prod., das sich zur Darst. von Werkzeugstahl, kleinen Panzerungen u. gewissen Geschossen eignet. Bei mehr Mo und C erhält man einen brauchbaren Schnellstahl, der sich aber nicht schmieden läßt. Stähle mit Nickel und Molybdän verwendet man zur Herst. von Automobilteilen und Getriebteilen von Kriegsschiffen, die mit großer Schnelligkeit laufen. Auch dem Nickelchromstahlpanzermaterial setzt man jetzt Mo zu. Mit dem Mo -Gehalt wächst die Widerstandsfähigkeit gegen Stoß, ebenso wie die Härte zunimmt. Im allgemeinen ist dem Stähle 3—4-mal weniger Mo als Wo hinzuzufügen. Ferro-Molybdän pflegt im Durchschnitt 75% Mo und 18,5% Fe zu enthalten. Es werden die Schwierigkeiten bei der hüttenmännischen Gewinnung des Mo geschildert und der neue *Beckelprozess* beschrieben. *Molybdänstahl* läßt sich im elektrischen Ofen bei direkter Reduktion von Eisenerz u. Mo (in Form von Molybdänit = MoS_2) herstellen. Mo -Stahl mit geringem C-Gehalt kann aus Molybdänit durch Ferrosilicium als Entschwefelungs-

mittel hergestellt werden. (Elektrochem. Ztschr. 20. 189—90. Okt. 211—13. Nov. 1913.) MEYER.

Stockmeier, *Chemische Metallbearbeitung und verwandte Zweige*. Bericht über Fortschritte im Jahre 1912 in der Galvanotechnik, Metallfärbung, Industrie von Blattmetall, Blattfolien u. dgl. (Chem.-Ztg. 37. 1417—19. 18/11. 1454—55. 27/11. 1913. Nürnberg.) BLOCH.

A. Mazzaron, *Über die Schäden, die durch den Gebrauch der Bezahlung des Tresterbranntweines mit Trauben entstehen*. Das italienische Gesetz schreibt für Trinkbranntwein, der im freien Verkauf ist, einen Gehalt von höchstens 21% A. vor. Der Gebrauch, Trauben gegen Tresterbranntwein einzutauschen, vereitelt jede Kontrolle über die Innehaltung dieses Gesetzes. Vf. bringt Analysenzahlen solcher Branntweine. Der Gehalt an A. schwankt zwischen 41,94 u. 62,41%. Außerdem finden sich reichliche Mengen von Aldehyden (0,139—2,396%) und höheren Alkoholen (0,114—2,099%). Die Schäden für die Volksgesundheit werden eingehend diskutiert. (Staz. sperim. agrar. ital. 46. 669—74. November 1913. Pisa. Landwirtsch. chem. Lab.) GRIMME.

Wilhelm Windisch, Heinrich Asemann und Otto Hoffmann, *Über den Einfluß des Brauwassers, des Auflösungsgrades des Malzes und des Maischverfahrens auf den Stickstoffgehalt der Würze, insbesondere auf den Gehalt der Würze an assimilierbarem Stickstoff*. Die Arbeit beschäftigt sich mit dem für die Hefe assimilierbaren Stickstoff der Würze, dessen Abhängigkeit von der Malzart, vom Brauwasser und dem Maischverf. Der assimilierbare N wurde auf dem Wege der Gärung ermittelt. Die Resultate sind in Tabellen zusammengefaßt (s. im Original). (Webschr. f. Brauerei 30. 565—67. 1/11. 573—75. 8/11. 584—86. 15/11. 592—94. 22/11. 1913.) SCHÖNFELD.

Filaudeau, *Die Entsäuerung der Moste*. (Vgl. L. MATHIEU, Ann. des Falsifications 6. 201; C. 1913. II. 532.) Bericht über die Frage, ob und wie weit die Entsäuerung eines allzu herben Mostes zu gestatten sei. Vf. bejaht diese Frage im Prinzip und ist der Ansicht, daß einerseits für die Zwecke der Weinbereitung neutrales Kaliumtartrat, CaCO_3 und K_2CO_3 , völlig zur Entsäuerung der Moste ausreichen, und daß andererseits eine Beschränkung des Zusatzes dieser Mittel unmöglich sei, da sich die Menge des Entsäuerungsmittels stets nach der Natur des betreffenden Mostes richtet. Zu empfehlen wäre indessen, nach Art der österreichischen Gesetzgebung zu verlangen, daß das fertige Prod. eine normale Zus. zeige. (Ann. des Falsifications 6. 581—85. Nov. 1913.) DÜSTERBEHN.

H. T. Offerdahl, *Der Walfischfang und die technische Gewinnung und Verwendung des Walfischöles*. Vortrag über den Dorsch- und Walfischfang, die technische Gewinnung, Verarbeitung und Verwertung der Trans dieser Fische. Zum Schluß einige Bemerkungen über die Darst. des gehärteten Walfischöles durch Behandeln des Öles mit H in Ggw. von Ni und die Verwendung dieses Prod. als Nahrungsmittel. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 23. 558—69. [6/11.* 1913.] Larvik [Norwegen].) DÜSTERBEHN.

G. Meyerheim, *Die gehärteten Öle*. Bericht über den Stand. (Fortschr. d. Chemie, Physik u. physik. Chemie 8. 293—307. 1/12. 1913.) BLOCH.

T. Oryng, „Carbornitextrakt“, ein neuer, angeblicher Kohlensparer. Der Vf. warnt vor sogen. Kohlensparmitteln, besonders vor dem neu in den Handel ge-

brachten *Carbornitextrakt*, welches ähnlich dem Aroxa, A-Li und Carbonitextrakt, zusammengesetzt ist, aus anorganischen Salzen besteht und absolut wertlos ist. (Chem.-Ztg. 37. 1464—65. 20/11. 1913. Agrikulturchem. Versuchsstation Dublany b. Lemberg.) JUNG.

Wendt, *Das chemische Feuerlöschwesen*. Vortrag über die Wrkg. von Feuerlöschdosen, Löschpatronen, Blitzfackeln, Löschgranaten u. der Extinkteure. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 731—34. 5/12. [29,10.] 1913. Berlin-Schlachtensee.) JUNG.

Patente.

Kl. 8m. Nr. 267628 vom 13/1. 1912. [25/11. 1913].

Alfred Ehrenzweig, Barmen-R., *Verfahren zur Erzeugung von Anilinschwarz*. Es werden p-Phenylendiamin oder dessen Homologen zusammen mit einem Kupfer- und chloresäuren Salze, ferner essigsäure Tonerde und Milchsäure verwendet und das Trocknen wird bei Temp. bis zu 100° vorgenommen, wobei gleichzeitig eine Oxydation stattfindet.

Kl. 12g. Nr. 267867 vom 4/1. 1913. [5/12. 1913].

Rudolf van der Leeden, Berlin, *Verfahren zur Gewinnung von Halogenverbindungen der Alkalien, des Aluminiums, Siliciums, Titans und anderer Basen aus natürlichen Doppelsilicaten*. Die Doppelsilicate werden für sich oder im Gemenge mit Reduktionsmitteln bei höheren Temp. in einer Atmosphäre von Chlor, Brom oder Jod geröstet, wobei man im Falle der Gewinnung von Chloriden zweckmäßig aus diesen Chlor zum Aufschluß neuer Mengen von Doppelsilicaten in bekannter Weise elektrolytisch herstellt.

Kl. 12g. Nr. 267868 vom 13/8. 1912. [5/12. 1913].

Amaury de Montlaur, Paris, *Kontaktkörper für chemisch-katalytische Zwecke*, bestehend aus Glimmer in Blatt-, Band- oder Plattenform, der mit einem auf chemischem Wege erzeugten glänzenden und fest anhaftenden Überzug von Edelmetall, z. B. Platin, Gold, Silber usw., versehen ist.

Kl. 12i. Nr. 267594 vom 9/2. 1912. [21/11. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 266863; C. 1913. II. 1903.)

Anton Messerschmitt, Stolberg, Rheinland, *Vorrichtung zur Ausführung des Verfahrens zur Erzeugung von Wasserstoff durch abwechselnde Oxydation und Reduktion von Eisen in von außen beheizten, in den Heizräumen angeordneten Zersetzern*, dadurch gekennzeichnet, daß der zur Aufnahme der Reaktionsmasse bestimmte Zersetzerraum von verhältnismäßig geringer Breite ist und von allen Seiten beheizt werden kann.

Kl. 12i. Nr. 267869 vom 2/10. 1912. [2/12. 1913].

Saccharinfabrik, Akt.-Ges., vorm. Fahlberg, List & Co., Magdeburg-Westerhüsen, *Verfahren zur kontinuierlichen Darstellung von Salpetersäure aus Alkalinitrat und Schwefelsäure*, dadurch gekennzeichnet, daß man in eine mit einer großen M. von heißflüssigem Bisulfat beschickte Retorte gleichzeitig Salpeter und Schwefelsäure einträgt, die abdestillierende *Salpetersäure* auffängt und das durch Neubildung entstandene Bisulfat vom Boden der Retorte in heißflüssigem Zustande zweckmäßig mit Hilfe eines Überlaufes kontinuierlich abfließen läßt.

Kl. 121. Nr. 267870 vom 11/3. 1913. [2/12. 1913].

E. Bindschedler, Sarvar, Ungarn, *Verfahren zur Darstellung von Calciumsulfhydrat*. Bei der Einw. von überschüssiger Schwefelsäure oder diese enthaltender Abfallsäure (z. B. Waschsäure von der Pyroxylindarst.) auf gebrauchte Denitrationslauge erhält man einerseits Stickstoffmonoxyd und andererseits, falls zur Denitrirung Calciumsulfhydrat verwendet wurde, ein Gemisch von Calciumsulfat und Schwefel. Dieses Gemisch enthält in trockenem Zustande außer diesen Bestandteilen, die in annähernd gleichen Mengen vorhanden sind, noch etwa 10% organische Substanzen.

Wenn man das erwähnte Gemisch bei erhöhter Temp. mit Kohlenoxyd oder kohlenoxydhaltigen Gasen (z. B. Generatorgas) behandelt, geht nicht nur der elementare Schwefel in gasförmige Verbb. über, die bei der nachfolgenden Behandlung mit Alkalien und alkal. Erden Sulfhydrate liefern, sondern es wird auch gleichzeitig und in guter Ausbeute das Calciumsulfat zu Sulfid reduziert. Die Temp. kann in ziemlich weiten Grenzen schwanken, jedoch ist es vorteilhaft, bei dunkler Rotglut zu arbeiten. Zur Erleichterung der Rk. ist es zweckmäßig, die Substanz mit porösen Körpern, wie Holzkohlepulver, zu mischen. Die abziehenden Gase leitet man zunächst in eine wss. Aufschlämmung von Calciumsulfid (Rückstand einer vorhergehenden Operation), das durch die gebildeten Reaktionsgase (Kohlensäure) direkt in Calciumcarbonat und Calciumsulfhydrat umgewandelt wird; hierauf gelangen die Gase zur vollständigen Absorption des Schwefelwasserstoffs in Kalkmilch.

Kl. 121. Nr. 267871 vom 24/5. 1912. [2/12. 1913].

James Simpson Island, Toronto, Ontario, *Apparat zur Erzeugung von Stickstoffoxyden durch Einwirkung von Lichtbögen auf Luft*, gekennzeichnet durch eine positive hohle, ringförmige Elektrode mit an ihrem Innenumfang verteilten Auslaßöffnungen und geeigneten, mit einer Lichtzuleitung in Verbindung stehenden Einlaßöffnungen, und eine negative drehbbare Elektrode, die zentral zu der ringförmigen Elektrode angeordnet ist und sich in einer Ebene dreht, auf der auch die Auslaßöffnungen der ringförmigen Elektrode liegen.

Kl. 121. Nr. 267872 vom 13/9. 1912. [2/12. 1913].

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung wasserfreier Hydrosulfite*. Es wird wss. Hydrosulfitlg. bei Ggw. von Anilin oder ähnlichen hochsiedenden organischen Basen unter beständigem gründlichen Durchmischen im Vakuum bis zur völligen Trockne eingedampft, mit der Maßgabe, daß man von Anbeginn die organische Base in einem solchen Überschuß anwendet, daß nach dem Verdampfen des W. immer noch freie Base vorhanden ist, die alsdann durch fortgesetzte Dest. entfernt wird.

Kl. 121. Nr. 267873 vom 28/2. 1913. [2/12. 1913].

Fritz Bräunlich, Meuselbach i. Thür., *Verfahren zur Reinigung, bezw. Wiedergewinnung von Schwefelsäure aus organische Substanzen enthaltenden Abfallsäuren beliebiger Herkunft* durch Zerstören der organischen Substanz sowohl in der rohen, als auch in der in üblicher Weise durch Wasserverdünnung gereinigten Abfallsäure, dadurch gekennzeichnet, daß man die Abfallsäure in geschmolzene, über den Kp. der Schwefelsäure erhitzte saure Sulfate des Ammoniums, Kaliums oder Natriums oder in beliebige Gemische dieser geschmolzenen Salze einfließen läßt und die übergelenden Dämpfe in geeigneter Weise auffängt.

Kl. 121. Nr. 267874 vom 27/11. 1912. [2/12. 1913].

Dynamit-Akt.-Ges. vorm. Alfred Nobel & Co., Hamburg, *Verfahren zur*

Absorption nitroser Gase. Die Fettsäureester der Alkohole, z. B. Amylacetat, besitzen eine außerordentlich hohe Absorptionsfähigkeit gegenüber nitrosen Gasen. Amylacetat absorbiert z. B. bei gewöhnlicher Temp. annähernd 20% seines Gewichts an NO_2 und N_2O_3 . Da es beim Durchleiten von Luft oder anderen Gasen in der Wärme die nitrosen Gase leicht wieder abgibt, eignet es sich vorzüglich als konzentrierendes Zwischenmittel für verdünnte nitrose Gase. In Betracht kommende Ester sind ferner das Butylacetat, Amylvalerianat und Amylformiat.

Kl. 12i. Nr. 267906 vom 20/11. 1912. [2/12. 1913].

K. A. Hofmann, Charlottenburg, *Verfahren zur Aktivierung von Chloratlösungen* (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3329—36; C. 1913. I. 227). Nachzutragen ist die Oxydation von Kohle durch *Alkalichloratls.* in Ggw. von *Osmiummetall* zu Kohlensäure u. *Mellithsäure*; hierbei kann elektrische Energie gewonnen werden. Ferner lassen sich Alkohole zu Aldehyden und SS. oxydieren. *Isoeugenol* wird zu *Vanillin* oxydiert, Korkpulver zu *Korksäure*, fette Öle werden verharzt; sowie alle Substanzen, auf die Osmiumtetroxyd oxydierend wirkt, dieser Übertragung von Chlorsauerstoff zugänglich sind. Außer zu präparativen Zwecken läßt sich die Sauerstoffübertragung aus Chloraten mittels Osmiumoxyden auch für die Bleicherei verwenden. Selbst *Indigo* wird in neutraler oder essigsaurer Lsg. entfärbt. Auch die desinfizierende Wirksamkeit von Kalium- oder Natriumchloratls. wird durch einen Zusatz von 1%₀₀ Osmiumtetroxyd und darunter sehr bedeutend erhöht.

Kl. 12o. Nr. 267553 vom 8/8. 1912. [26/11. 1913].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Methylbutenolestern.* Läßt man auf 2,3- oder 2,4-Dihalogen-2-methylbutan Acetate oder Salze anderer organischer SS. einwirken, so wird 1 Mol. Halogenwasserstoff unter B. einer Doppelbindung abgespalten und das zweite Halogenatom durch den Rest $-\text{O}-\text{Acyl}$ ersetzt. Man erhält so in guter Ausbeute Gemenge isomerer ungesättigter Ester, die sich durch fraktionierte Dest. nur schwierig trennen lassen. Statt der reinen 2,3-, bezw. 2,4-Dihalogenderivate können auch Mischungen beider, wie sie z. B. beim Chlorieren von tertiärem Monohalogenisopentan entstehen, benutzt werden. Verwendet man Mischungen von 2,3-Dichlor-2-methylbutan mit *Chlormethylbuten*, wie sie z. B. gemäß Patent 258555 (C. 1913. I. 1640) entstehen, so geht auch das *Chlormethylbuten* in Methylbutenolester über. Aus 2,3-Dibrom-2-methylbutan gewinnt man ein bei 12 mm von etwa 30—45° sd. Estergemisch, D. etwa 0,93, als wasserklare Fl. von intensivem Estergeruch.

Kl. 12o. Nr. 267596 vom 31/5. 1912. [24/11. 1913].

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Reduktionsprodukten des Phthalimids.* Es wurde gefunden, daß das *Phthalimid* durch gemäßigte Reduktion mit Zinkstaub bei Ggw. von Natronlauge in der Kälte *Oxyphthalimidin*, $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{CH}(\text{OH}) \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle \text{NH}$ liefert. Wird die Reduktion unter energischeren Bedingungen ausgeführt, nämlich bei Siedetemperatur, so findet weitere Reduktion unter Abspaltung von Ammoniak statt, und es entsteht in fast quantitativer Ausbeute das *Phthalid*, $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{CH}_2 \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle \text{O}$. — *Oxyphthalimidin*, $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$, krystallisiert aus W. in Nadeln, F. 171—172° (bei sehr langsamem Erhitzen im Capillarrohr); in A. ll., wl. in Ä. und in Bzl. Die Lsg. in Natronlauge wird durch Kohlensäure gefällt. Beim Umkrystallisieren des *Phthalids* aus W. bleibt eine geringe Menge eines darin unl. hochschm., wahrscheinlich in die Reihe der Diphthalylverb. gehörigen Prod. zurück. Das gereinigte *Phthalid* schm. bei 72—74° vollkommen klar.

Die Prodd. können zu Kondensationen, zur Darst. von Farbstoffen und pharmazeutischen Präparaten Verwendung finden.

Kl. 12^o. Nr. 267815 vom 24/6. 1911. [1/12. 1913].

F. Hoffmann-La Roche & Co., Grenzach, *Verfahren zur Darstellung primärer Spaltungsprodukte der Saponine*, dadurch gekennzeichnet, daß man die Lsgg. der Saponine in verd. Mineralsäuren bei Temp. nicht über Blutwärme längere Zeit stehen läßt. Bei der Einwirkung von 5%iger Schwefelsäure auf *Sapindus-Saponin* ist die Abscheidung des *Pentosids* nach 10—15 Tagen vollendet. Die ausgeschiedene Substanz wird in wenig A. gelöst und durch Eingießen in W. gefällt. Das gewonnene Prod. bildet eine klebrige M., welche sich durch Auflösen in Aceton und Abdampfen in pulverisierbare Form bringen läßt. Eine Analyse dieses Prod. ergab einen Zuckergehalt, berechnet als *Arabinose* = 45,69%. Die Patentschrift enthält auch ein Beispiel für die Spaltung von *Roßkastaniensaponin*. — Die Pentoside bilden eine Zwischenstufe beim Abbau des Saponins zum Saponenin. Das Hauptunterscheidungsmerkmal der Pentoside von diesen beiden Substanzen ist ihre leichte Löslichkeit in A. (95%ig und absolut), Aceton und Essigsäuremethylester. In k. W. sind sie unl.; h. W. l. sehr schwer. Durch weitere Hydrolyse mit SS. werden sie in Sapogenine u. wasserl. Pentosen gespalten. Den Pentosiden fehlen die hämolytischen Eigenschaften der Saponine. Sie sollen daher therapeutische Verwendung finden.

Kl. 12^o. Nr. 267826 vom 29/2. 1912. [2/12. 1913].

Chemische Werke vorm. Heinrich Byk, Lehnitz b. Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Lactid*, darin bestehend, daß man reine oder technische Milchsäure durch Erhitzen auf fortschreitend steigende und 135° überschreitende Temp. zunächst in ein ganz oder teilweise anhydriertes hochmolekulares Prod. überführt u. dieses Prod. durch weitere Steigerung der Temp. auf über 200° spaltet, letzteres vorteilhaft durch Dest. im Vakuum bei An- oder Abwesenheit eines gasförmigen oder flüssigen Transportmittels. Zweckmäßig führt man die Spaltung des hochmolekularen Rohprod. in Ggw. geringer Mengen katalytisch oder säurebindend wirkender Zusätze aus, vorteilhaft unter Verwendung von Metalloxyden, Hydroxyden oder deren Salzen mit Ausnahme von stark sauren Salzen. Das *Lactid* soll zur Reindarst. von Milchsäure zur Bereitung von Backpulvern u. zu anderen Zwecken dienen.

Kl. 12^o. Nr. 268049 vom 3/11. 1909. [6/12. 1913].

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Anthrachinon und dessen Derivaten*. Es wurde gefunden, daß man *Anthracen* in *Anthrachinon* überführen kann, wenn man es bei Ggw. von Lösungs- oder Suspensionsmitteln mit Stickstoffdioxid behandelt. Man kann entweder so verfahren, daß man die Einw. von vornherein in der Wärme erfolgen läßt, oder daß man das Stickstoffdioxid zunächst bei gewöhnlicher Temp. mit dem gelösten, bzw. suspendierten *Anthracen* zusammenbringt und hierauf erwärmt. Das Stickstoffdioxid wird bei der Rk. zu Stickstoffoxyd reduziert, so daß zur Lieferung der für die Überführung des *Anthracens* in *Anthrachinon* erforderlichen drei Atome Sauerstoff zum mindestens 3 Mol. Stickstoffdioxid anzuwenden sind. Das entweichende Stickoxyd kann durch Luft oder Sauerstoff wieder in Stickstoffdioxid übergeführt und hierdurch ohne weiteres zu einem neuen Arbeitsgang verwendbar gemacht werden. An Stelle von *Anthracen* lassen sich auch dessen Derivate verwenden, man erhält z. B. aus *Anthracen-β-sulfosäure* die *Anthrachinon-β-sulfosäure*.

Kl. 12p. Nr. 267699 vom 2/2. 1912. [6/12. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 234850; frühere Zus.-Patt. 245095 u. 249723; C. 1912. II. 653.)

Herman Decker, Hannover, *Verfahren zur Darstellung von Salzen des Hydrastinins und dessen Homologen*. Es wurde gefunden, daß man die Salze des Hydrastinins und seiner Homologen durch Behandeln der N-Acidylalkylderivate des Homopiperonylamins, $\text{CH}_2 : \text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N} \begin{matrix} \text{Acidyl} \\ \text{Alkyl} \end{matrix}$, mit Kondensationsmitteln erhalten kann. Beim Kochen von *N-Formylmethylhomopiperonylamin* mit Phosphorperoxyd in Bzl. entsteht Hydrastinin, das durch sein Pikrat, gelbrote Blättchen, F. 172—173°, wl. in A., identifiziert werden kann. Das *N-Formylmethylhomopiperonylamin*, aus *N-Monomethylhomopiperonylamin* beim Kochen mit wasserfreier Ameisensäure, ist ein dickflüssiges Öl, l. in A., Bzl., wl. in PAe., unl. in W. — *N-Formyläthylhomopiperonylamin*, aus *N-Äthylhomopiperonylamin* beim Kochen mit wasserfreier Ameisensäure, liefert beim Kochen mit Phosphoroxychlorid in Bzl. *N-Äthylnorhydrastinin*. — Pikrat, dunkelgelbe, glänzende Blättchen aus A., F. 175°. Platinat, hellbraune Prismen, wl. in A., F. 195—197° (Gasentw.). — *N-Benzoylmethylhomopiperonylamin*, aus *N-Monomethylhomopiperonylamin* und Benzoesäureanhydrid bei 200°, weiße Blättchen aus PAe., F. 80—81°, liefert beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid in Toluol *1-Phenylhydrastinin*, weiße Nadeln aus Lg., F. 152 bis 153° (Gasentw.). — *1-Phenylhydrastininjodid*, gelbe, glänzende Nadeln aus W. oder A., F. 243—244°, Pikrat, feine, seideglänzende Nadeln aus A., F. 98—99°.

Kl. 12p. Nr. 267816 vom 5/3. 1912. [1/12. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 264111; C. 1913. II. 1180.)

Diamalt-Aktien-Gesellschaft, München, *Verfahren zur Herstellung einer Wasserstoffsperoxyd und Hexamethylentetramin in fester, haltbarer Form enthaltenden Verbindung*. Die nach dem Verfahren des Hauptpatents hergestellte Verb. aus Wasserstoffsperoxyd u. Hexamethylentetramin entwickelt nach einiger Zeit kleine Mengen Ammoniak u. Formaldehyd, die ihrerseits die Zers. des Prod. beschleunigen. Um die Haltbarkeit der Doppelverb. zu erhöhen, setzt man zur Absorption des Ammoniaks eine kleine Menge eines Säureanhydrids, wie z. B. Milchsäureanhydrid, Glykolsäureanhydrid oder die Acetylverb. einer aromatischen Oxyssäure, und zur Absorption des Formaldehyds eine kleine Menge einer Eiweißverb. oder eines Polysaccharids, z. B. Stärke zu. Von den Acetylverbb. kann beispielsweise Acetylsalicylsäure zur Anwendung gelangen. Auch aromatische Säureanhydride, z. B. Phtalsäureanhydrid, können Verwendung finden.

Kl. 12p. Nr. 268158 vom 30/6. 1911. [11/12. 1913].

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, *Verfahren zur Darstellung von C-C-Mono- und -Diallylbarbitursäure*, darin bestehend, daß man Barbitursäure oder deren Salze mit Allylhalogeniden behandelt und gegebenenfalls die Monoallylbarbitursäure durch weitere Einw. von Allylhalogenid in das Diallylderivat überführt. *Diallylbarbitursäure*, aus Barbitursäure in wss. A. und Allylbromid beim Kochen, farblose Blättchen aus W., F. 169—170°. — *Monoallylbarbitursäure*, F. 162°. Die Allylbarbitursäuren besitzen eine stärkere hypnotische Wrkg. als die Diäthylbarbitursäure.

Kl. 12p. Nr. 268173 vom 15/12. 1912. [12/12. 1913].

Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von Polynitrocarbazolen und deren N-Alkylderivaten*, darin bestehend, daß man Carbazol oder N-Alkylcarbazole zunächst bis zur Wasserlöslichkeit sulfiert u. alsdann die so entstandenen Polysulfosäuren mit kräftig wirkenden Nitrierungs-

mitteln behandelt. *Tetranitrocarbazol* bildet aus Nitrobenzol umkrystallisiert gelbe, rhombische Tafeln mit Krystallnitrobenzol.

Kl. 12 p. Nr. 268453 vom 12/4. 1913. [16/12. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 262453; C. 1913. II. 633.)

Walter Halle, Budapest, *Verfahren zur Darstellung von Nicotin aus Tabaksabfällen*, darin bestehend, daß der trockene Tabak, ohne vorherige Zerlegung der Nicotinsalze mit organischen Lösungsmitteln extrahiert und der gewonnene Auszug nach Verjagung des Lösungsmittels der fraktionierten Dest. im Vakuum unterworfen wird. Bei der Dest. im Vakuum zerfallen die Nicotinsalze in ihre Komponenten. Als organische Lösungsmittel sind PAe., Bzn., Bzl., Toluol, Xylol, Trichloräthylen oder Tetrachlorkohlenstoff extrahiert.

Kl. 12 p. Nr. 268454 vom 23/4. 1912. [15/12. 1913].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von stickstoffhaltigen Kondensationsprodukten der Anthrachinonreihe*, darin bestehend, daß man 1-Monoanthrachinonylamino-8-aminonaphthalin oder dessen im Anthrachinonrest substituierten Derivate für sich oder in einem hochsd. Lösungsmittel erhitzt. Dieselben Prodd. erhält man auch, wenn man die Umsetzung des 1,8-Diaminonaphthalins mit 1-Chloranthrachinon oder seinen Derivaten in einem hochsd. Lösungsmittel vornimmt. Beim Erhitzen von 1-Monoanthrachinonylamino-8-aminonaphthalin, oder eines Gemisches von 1,8-Diaminonaphthalin, 1-Chloranthrachinon, Natriumacetat und Kupferacetat in Nitrobenzol entsteht eine Verb., die aus Nitrobenzol in blauen Blättchen krystallisiert, F. 330—340°. Ähnliche Prodd. entstehen beim Erhitzen von 1,4'-Methylantrachinonylamino-8-aminonaphthalin, erhältlich aus 4-Chlor-1-methylantrachinon mit 1,8-Diaminonaphthalin. Die Prodd. sollen zur Herst. von Farbstoffen verwendet werden.

Kl. 12 q. Nr. 267980 vom 22/3. 1912. [6/12. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 267381; C. 1914. I. 89.)

Richard Wolfenstein, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Derivaten aromatischer Oxy-carbonsäuren*. Es wurde gefunden, daß sich an Stelle der Salicylsäure auch andere Phenolcarbonsäuren mit polyhalogenhaltigen Alkoholen verestern lassen. *p-Kresotinsäureacetonchloroformester*, aus *p-Kresotinsäure* und *Trichlortertiärbutylalkohol* in Ggw. von etwas Chlorzink bei 110°, Krystalle aus A., F. 97°. *Vanillinsäureacetonchloroformester*, aus *Vanillinsäure* und *Trichlortertiärbutylalkohol* in Ggw. von etwas Chlorzink bei 110°, Krystalle, F. 130°, l. in organischen Fl. *α-Oxynaphtholsäuretrichlortertiärbutylester*, aus *α-Oxynaphthoesäure* und *Trichlortertiärbutylalkohol* unter Zusatz von Phosphoroxychlorid bei 110°, weiße Krystalle, F. 133°, l. in organischen Fl., wl. in W.

Kl. 12 q. Nr. 268012 vom 1/12. 1912. [6/12. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 266866; C. 1913. II. 1832.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen bei Cöln a. Rh., und Eilberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Dimethylaminooxymethan*. Es wurde gefunden, daß man *Dimethylaminooxymethan* auch durch Behandeln von *Trimethylamin* und seinen Salzen mit Halogen oder unterhalogeniger S. oder deren Salzen in Ggw. von W. erhalten kann.

Kl. 12 q. Nr. 268103 vom 2/11. 1912. [8/12. 1913].

Peter Bergell, Berlin-Wilmersdorf, *Verfahren zur Herstellung von Lecithinsalzen*. Es wurde gefunden, daß Lecithin mit gewissen organischen SS. Reihen

von Salzen bildet, die weit weniger zers. sind, als das Lecithin selbst, u. in denen die schwache S. unmittelbar die Rolle eines Konservierungsmittels spielt. Besonders ist der fettartige, unangenehme Geschmack des Lecithins durch die Bindung mit der S. aufgehoben. Fügt man einer alkoh. Lecithinlsg. Citronensäure im Überschuß, aber in einer Menge, daß auch bei starker Abkühlung der Alkohol die S. allein in Lsg. halten würde, hinzu, und läßt das Gemisch in der für das Lecithin selbst bekannten Weise ausfrieren, so erhält man ein saures Salz, in dem ungefähr 1 Mol. S. 1 Mol. Lecithin bindet. Ebenso löst eine äth. Lecithinlsg. reichlich Citronensäure. Schüttelt man aber diese Lsg. mit W. oder sehr verd. Alkohol, so bleiben in der äth. Lsg. ungefähr 1 Mol. Citronensäure u. 3 Mol. Lecithin zurück und sind durch Eindampfen zu gewinnen. Rk. und Geschmack sind schwächer sauer als bei dem zuerst beschriebenen sauren Salz. In seiner Löslichkeit folgt das Salz im allgemeinen den Eigenschaften des Lecithins, nur ist die Löslichkeit in Alkohol geringer als beim Lecithin, was für die Technik des Ausfrierens wichtig ist. In analoger Weise wird die Darst. der Salze mit Glycerinphosphorsäure durchgeführt. In der Patentschrift ist die Herst. des ein-, zwei- u. dreibasischen citronensäuren Lecithins und des ein- und zweibasischen glycerinphosphorsauren Lecithins beschrieben. Die Salze sind ll. in Ä., Bzl., Chlf., Toluol, Lg., Tetrachlorkohlenstoff, wl. in A., unl. in Aceton,

Kl. 12q. Nr. 268174 vom 18/2. 1913. [10/12. 1913].

Isak Abelin, Emil Bürgi und Mendel Perelstein, Bern, Schweiz, *Verfahren zur Darstellung von schwefelhaltigen Derivaten des p-Aminophenylesters der Salicylsäure*. Es wurde gefunden, daß man zu wasserl. Derivaten des Salicylsäurephenylesters, die dessen Grundwrkkg. vollkommen beibehalten, gelangt, wenn man den Salicylsäure-p-aminophenylester mit den Alkalisalzen oder dem Ammoniumsalz der ω -Methylsulfosäure umsetzt. Das Na-Salz der ω -Methylsulfosäure des Salicylsäure-p-aminophenylesters, $C_{14}H_{13}O_6NSNa$, aus Salicylsäure-p-aminophenylester und Formaldehydnatriumbisulfid oder oxymethylsulfosaurem Natrium bildet weiße Nadeln, ll. in W., wl. in A., unl. in Ä.; die wss. Lsg. gibt mit Eisenchlorid eine rotviolette Färbung. — Kaliumsalz, Nadeln, ll. in W. Die freie ω -Sulfomethylverb. des Salicylsäure-p-aminophenylesters fällt beim Ansäuern der wss. Lsg. der Salze mit SS. als weißer, seidenglänzender, krystallinischer Nd. aus; sie wird bei etwa 104° schwach rot und schmilzt bei $134-136^{\circ}$ (Zers. und Gasentw.).

Kl. 12q. Nr. 268208 vom 9/10. 1912. [10/12. 1913].

J. D. Riedel, Akt.-Ges., Berlin-Britz, *Verfahren zur Darstellung von p-Nitrosophenylglycin*, darin bestehend, daß man in rauchender Salzsäure suspendiertes oder gel. Phenylglycin mit Nitriten, salpetriger S. oder Nitrosylchlorid behandelt. Das p-Nitrosophenylglycin ist ein braunes, leicht stäubendes Pulver, unl. in Ä., A., W.; aus der Lsg. in Alkalien wird es durch SS. wieder ausgefällt. Mit Ammoniak bildet es eine recht beständige dunkelgrüne Lsg., die unter Zusatz von A. kräftiggrüne Krystalle des Ammoniumsalzes ausscheidet. Mit Toluylen-m-diamin gibt das p-Nitrosophenylglycin oder sein Chlorhydrat einen prachtvoll blauen, mit α -Naphthylamin einen violettblauen Farbstoff.

Kl. 12q. Nr. 268219 vom 31/10. 1912. [10/12. 1913].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Dianthrachinonylamincarbonensäuren* aus Halogenanthrachinoncarbonensäuren, bezw. Aminoanthrachinoncarbonensäuren und Amino-, bezw. Halogenanthrachinonen durch Erhitzen der Komponenten in hochsiedenden Lösungsmitteln bei Ggw. von Katalysatoren, wie Kupfer oder dessen Verb., gekennzeichnet durch

die Verwendung der Oxyde oder Salze von Erdalkalimetallen als säurebindende Mittel. *1-Chloranthrachinon-2-carbonsäure* liefert beim Erhitzen mit *1-Aminoanthrachinon* in Naphthalin bei Ggw. von Kalkhydrat und Kupferpulver ein Kondensationsprod., blaurotes Pulver, l. in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe. Das Kondensationsprod. aus *1-Chloranthrachinon-2-carbonsäure* und *2-Aminoanthrachinon* ist rot, die Lsg. in H_2SO_4 ist olivfarben. Mit *1,5-Diaminoanthrachinon* erhält man ein braunrotes Prod., l. in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe. Die gleichen Prodd. erhält man aus *1-Aminoanthrachinon-2-carbonsäure* und *1-, 2-Chlor- und 1,5-Dichloranthrachinon*. Aus *2-Chloranthrachinon-3-carbonsäure* und *2-Aminoanthrachinon* entsteht die *2,2'-Dianthrachinonylamin-3-carbonsäure*, gelbrotes Pulver, l. in konz. H_2SO_4 mit blauer Farbe. Aus *2-Aminoanthrachinon-3-carbonsäure* und *1-Chloranthrachinon* entsteht *2,1'-Dianthrachinonylamin-3-carbonsäure*. Die Verbb. dienen zur Herst. von Dianthrachinonylacridonen.

Kl. 12 q. Nr. 268220 vom 21/7. 1912. [10/12. 1913].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Darstellung von Arsenoedelmetallpräparaten. Es wurde gefunden, daß beim Zusammenbringen von wss. Lsgg. der Salze des Goldes oder der Metalle der Platingruppe mit Lsgg. der Salze des 3,3'-Diamino-4,4'-dioxyarsenobenzols Lsgg. neuer Verbb. entstehen, welche die Metalle so gebunden enthalten, daß sie durch Elektrolyte, wie SS., Basen, Salze, nicht ausgefällt werden; auch sind die Lsgg. der neuen Additionsverbb. sehr lange haltbar. Die neuen Verbb. sind chemische Individuen, in welchen der Metallrest sich in chemischer Bindung mit dem Diaminodioxyarsenobenzol befindet, und hierin ist ihre technische Bedeutung begründet. In den Tierkörper eingeführt, verhalten sie sich nicht wie Mischungen, sondern können vielmehr als komplexe Verb. an eine Parasitenzelle herangebracht werden und bringen an dieser gleichzeitig die spezifische Verankerungsfähigkeit der Arsenoverb. und die Wrkg. des Metallsalzes zur Geltung. Die baktericide Wrkg. der Arsenoverb. ist so durch diejenige des Metalls gesteigert. — Die Patentschrift enthält Beispiele für die Herst. der *Gold- und Platinverb.* des 3,3'-Diamino-4,4'-dioxyarsenobenzols.

Kl. 12 q. Nr. 268221 vom 27/9. 1912. [10/12. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 268220; s. vorst. Ref.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Darstellung von Arsenoedelmetallpräparaten. Es wurde gefunden, daß auch die aus 3,3'-Diamino-4,4'-dioxyarsenobenzol mit Sulfoxylaten erhaltlichen Verbb. befähigt sind, mit Schwermetallsalzen in Verbindung zu treten. Es entstehen so Prodd., welche für chemotherapeutische Zwecke Verwendung finden. Diese sind Additionsverbb. der betreffenden Schwermetallsalze mit den Arsenoverbb. In der Patentschrift ist die Herst. der *Kupfer-, Silber-, Gold- und Platinverb.* aus 3,3'-Diamino-4,4'-dioxyarsenobenzolnatriumformaldehydsulfoxylat und den wss. Lsgg. der Metallsalze beschrieben.

Kl. 12 q. Nr. 268486 vom 21/8. 1912. [18/12. 1913].

Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a/M., Verfahren zur Darstellung von 2-Dimethylamino-5-methylbenzylalkohol, darin bestehend, daß man Formaldehyd in erheblichem Überschuß auf *Dimethyl-p-toluidin* bei Ggw. von Mineralsäure einwirken läßt. Der *2-Dimethylamino-5-methylbenzylalkohol*, Krystalle, F. 30° , Kp.₁₁ $132-134^\circ$, liefert bei der Reduktion mit Na u. A. Dimethylxylylidin, $N \cdot (CH_3)_2$: $CH_3 : CH_3 = 1 : 2 : 4$. Er soll zur Herst. von Triarylmethanfarbstoffen dienen.

Kl. 16. Nr. 267875 vom 31/7. 1912. [2/12. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 255910; C. 1913. I. 575.)

Chemische Fabrik Rhenania, Aachen, und Anton Messerschmitt, Stolberg, Rhld., Verfahren zur Herstellung von Düngemitteln aus beim Aufschließen kalihaltiger Silicatgesteine mit Kalk oder Kalkverbindungen nach Auslaugen des abgespaltenen Alkalis verbleibenden Rückständen, dadurch gekennzeichnet, daß man die ausgelaugten Rückstände für sich calciniert und das erhaltene feine Pulver in geeignetem Verhältnis mit stark konz. Lsgg. von durch frischen Kalk abgesättigter Salpetersäure innig mischt.

Kl. 16. Nr. 267907 vom 12/12. 1911. [4/12. 1913].

Aktieselskabet Dansk Svovlsyre- und Superphosphat-Fabrik, Kopenhagen, Reaktionskammer für Superphosphat mit teilweise entfernbarem Boden. Der Boden ist aus zwei schrägen Flächen in Form eines V gebildet, von denen die eine feststeht und die andere zwecks Entleerung der Kammer entfernt werden kann, wobei unmittelbar unter dem beweglichen Boden der Kammer ein Rost mit beweglichen Roststäben angebracht ist, zu dem Zweck, die M. aufzufangen und sie durch ihre Bewegung zum Aufreißen zu bringen, so daß eine Zerteilung der M. ohne Schmierens stattfindet.

Kl. 22b. Nr. 268224 vom 23/1. 1913. [12/12. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 267418; C. 1914. I. 90.)

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Darstellung von Küpenfarbstoffen der Benzanthronreihe. Nach der Patentschrift 267418 erhält man wertvolle Küpenfarbstoffe, wenn man in die Aminoderivate von Dibenzanthronen Radikale einführt. Es hat sich nun gezeigt, daß es im Falle der Verwendung von Aldehyden unter Umständen vorteilhaft ist, statt der Aminofarbstoffe deren Leukoverbb. oder die Farbstoffe selbst in Ggw. von Reduktionsmitteln zu verwenden. In letzterem Falle kann man statt der Aminofarbstoffe auch die entsprechenden Nitrofarbstoffe benutzen. Als besonders geeignet hat sich die Anwendung von Aldehydhydrosulfiten oder Aldehydsulfoxylaten erwiesen. Die hierbei stattfindende Rk. ist, da sie schon in wss. Lsg. leicht verläuft, in besonders einfacher Weise auszuführen. Verwendet man bei der Rk. Alkali, so kann das Gemisch oder die erhaltene Lsg. gewünschtenfalls direkt zum Färben oder Drucken benutzt werden. Die Rk. vollzieht sich auch bei den auf der Faser bereits aufgefärbten Farbstoffen. Aus Nitro- oder Aminodibenzanthron erhält man mit Form-aldehydsulfoxylat einen Küpenfarbstoff, schwarzes Pulver, l. in H_2SO_4 mit blauer, in sd. Nitrobenzol mit rotvioletter Farbe, der Baumwolle in marronfarbigen Tönen anfärbt.

Kl. 22b. Nr. 268504 vom 3/8. 1912. [17/12. 1913].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Darstellung von Furbstoffen der Anthracenreihe. Es wurde gefunden, daß durch Einw. von Salpetersäure oder anderen nitrierenden Mitteln auf den Farbstoff des Pat. 175067 (C. 1906. II. 1537) aus Dimethyldianthrachinonyl in Ggw. von geeigneten organischen Verdünnungsmitteln neue Nitroverbb. entstehen, welche direkt oder nach vorhergegangener Reduktion zu den Aminoverbb. verküpt werden können u. die pflanzliche Faser aus der Küpe in lebhaft grünen Tönen anfärben; sie sind ferner wertvolle Ausgangsmaterialien zur Herst. anderer Farbstoffe. Die Mononitroverb. bildet ein orangegelbes, krystallinisches Pulver. Die Dinitroverb. liefert grüne Nuancen, die gelbstichiger sind, als die der Mononitroverb.

Kl. 22b. Nr. 268505 vom 22/1. 1913. [18/12. 1913].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln. Verfahren
XVIII. 1.

zur Darstellung von Küpenfarbstoffen der Anthracenreihe. Es wurde gefunden, daß bei der Einw. von Halogenen auf die Indazole der Anthrachinonreihe wertvolle Küpenfarbstoffe erhalten werden. Dies ist insofern überraschend, als das Ausgangsmaterial als Farbstoff nicht brauchbar ist. Das *Indazol* aus 1-Amino-2-methyl-anthrachinon liefert mit Brom in Nitrobenzol einen Küpenfarbstoff, feine, gelbe Nadelchen, swl. in organischen Fl., l. in H_2SO_4 mit braungelber Farbe, der Baumwolle gelb anfärbt. Mit Chlor erhält man einen Farbstoff von ähnlichen Eigenschaften.

Kl. 22b. Nr. 267557 vom 26/2. 1913. [22/11. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 266600; C. 1913. II. 1834.)

Internationale Celluloseester-Gesellschaft m. b. H., Sydowsaue b. Stettin. *Verfahren zur Herstellung von Celluloseformiatlösungen.* Man kann *Celluloseformiat* in Fl., welche es allein für sich nicht auflösen vermögen, auch dadurch löslich machen, daß man an Stelle der in dem Hauptpatent genannten Salze vorher oder gleichzeitig Bichromate in diesen Fl. zur Auflösung bringt.

Kl. 22i. Nr. 267630 vom 29/10. 1912. [25/11. 1913].

Hugo Bunzel, Heufeld, Oberbayern, *Verfahren zur Vorbereitung von Knochen für die Herstellung von Gelatine.* Die mit Salzsäure oder anderen SS. macerierten Knochen werden mit Natriumsuperoxyd oder Natriumpercarbonat oder mit den entsprechenden Perverb. anderer Alkalien oder der alkal. Erden behandelt.

Kl. 23c. Nr. 267439 vom 15/6. 1910. [24/11. 1913].

J. Simon & Dürkheim Chemische und Seifenfabrik, Offenbach a. Main, *Verfahren zur Herstellung von Seifen, welche die Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe in wasserlöslicher Form enthalten,* darin bestehend, daß man diese KW-stoffe mit ungefüllten Seifen oder mit Fettstoffen, bezw. Fettsäuren u. Alkalilauge so lange unter Umrühren und Erwärmen reagieren läßt, bis eine Probe des erhaltenen Reaktionsproduktes sich klar in W. auflöst und auch durch Zusatz von 4–5% Kochsalz nicht mehr aus der Lsg. abgeschieden wird.

Kl. 26a. Nr. 267944 vom 23/1. 1913. [4/12. 1913].

Berlin-Anhaltische Maschinenbau-Aktien-Gesellschaft, Berlin, *Verfahren und Einrichtung zur Herstellung von Leucht- und Heizgas oder Wasserstoff durch Zersetzung der Dämpfe von Öl, Teer oder flüssigen Kohlenwasserstoffen in einem Generator.* Es wird das Vergasungsmittel außerhalb des Generators in einem mit diesem verbundenen Verdampfungsraum verdampft, der beim Heißblasen des Generators durch die Wärme der aus diesem abziehenden und unter Zuführung von Luft verbrennenden Gase erhitzt wird.

Kl. 29b. Nr. 267731 vom 27/6. 1911. [25/11. 1913].

Vereinigte Kunstseidefabriken, Akt.-Ges., Kelsterbach a/M., *Verfahren zur Herstellung hochglänzender Fäden, Films u. dgl. aus Viscose* mittels eines Spinnbades aus gesättigter Salzlg. und Schwefelsäure, dadurch gekennzeichnet, daß der gesättigten Salzlg. 1–5% Schwefelsäure zugesetzt werden.

Kl. 39b. Nr. 267945 vom 25/12. 1912. [3/12. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 266618; C. 1913. II. 1834.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh. u. Elberfeld. *Verfahren zur Darstellung eines dem Weichgummi ähnlichen Produktes.* Es wurde gefunden, daß man beim Vulkanisieren des Polymerisationsprod. von

β - γ -Dimethylbutadien bei Ggw. von Piperidin und seinen Homologen durch Einhaltung von niedrigeren Temp. oder bei Abkürzung der Vulkanisationsdauer auch einen dem Weichgummi ähnlichen Körper erhalten kann.

Kl. 39b. Nr. 267993 vom 29/12. 1912. [6/12. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 267277; C. 1913. II. 2070.)

Carl Harries, Kiel, *Verfahren zum Regenerieren von Kautschuk*. Es ist vorteilhaft für die quantitative Abspaltung des Halogenwasserstoffs, die Hydrohalogenide auch bei Anwendung höher siedenden Basen im Autoklaven zu erhitzen, u. zwar hat sich hier die Temp. von 110—130° (120°) als die beste erwiesen. Die Ausbeute an halogenfreiem, kautschukartigem Prod. ist quantitativ.

Kl. 39b. Nr. 267994 vom 21/1. 1913. [4/12. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 267277; früheres Zus.-Pat. 267993; s. vorst. Ref.)

Carl Harries, Kiel, *Verfahren zum Regenerieren von Kautschuk*. Es wurde gefunden, daß man die Basen auch durch die Salze schwacher SS., der Alkalimetalle, des Ammoniums u. der alkal. Erden, z. B. durch deren Carbonate, Acetate, Oxalate, Formiate usw. ersetzen kann.

Kl. 39b. Nr. 267992 vom 2/7. 1911. [4/12. 1913].

Carl Späth, Berlin-Steglitz, *Verfahren, Celluloid für Stoffe, welche in Wasser gelöst oder suspendiert sind, insbesondere für Lösungen von Farbstoffen und Gerbmitteln, aufnahmefähig zu machen*. Behandelt man Celluloid mit einer Mischung von Äthyl- oder Methylalkohol mit Aceton, so wird das Celluloid ungefähr 10 Min. lang fähig, W. und wss. Lsgg. aufzunehmen. Nach dieser Zeit verschwindet die Empfänglichkeit für wss. Lsgg. wieder, und wenn das behandelte Celluloid vollständig getrocknet ist, so hat es seinen ursprünglichen Zustand wieder erhalten, hält aber die ihm mittels der Farbstofflsgg. oder anderer Lsgg. einverleibten Körper eingeschlossen und verhält sich nunmehr genau ebenso indifferent gegen die Einw. von W. und wss. Lsgg. wie vor der Behandlung.

Kl. 40b. Nr. 267477 vom 28/1. 1911. [17/11. 1913].

(Die Priorität der amerikanischen Anmeldung vom 14/2. 1910 ist anerkannt.)

Joseph Grenville Mellen, **William Francis Mellen**, East Orange, N. Y., u. **Joseph Veit**, New-York, *Verfahren zur Herstellung von Legierungen aus Aluminium und anderen Metallen unter Verwendung von Flußmitteln*. Es wird den geschmolzenen Metallen unmittelbar vor oder nach dem Zusatz des Aluminiums zusammen mit dem Flußmittel ein Sauerstoffträger zugesetzt, bei dessen Rk. mit einem Teil des Aluminiums eine Temperaturerhöhung der ganzen Schmelze hervorgerufen wird.

Kl. 40c. Nr. 267897 vom 23/1. 1912. [3/12. 1913].

Österreichischer Verein für chemische und metallurgische Produktion, **Aussig**, **Elbe**, *Verfahren zur elektrolytischen Erzeugung von Alkalimetallen aus den geschmolzenen Ätzalkalien mit Hilfe von konzentrisch angeordneten Elektroden und einer durch künstliche Kühlung aus erstarrter Schmelze gebildeten ringförmigen Scheidewand*. Die Scheidewand taucht tiefer als die Elektroden in die Schmelze ein, hierdurch wird ein Vermischen des an der Anode gebildeten wasserhaltigen Ätzalkalis mit der Kathodenschmelze ausgeschlossen.

Kl. 42i. Nr. 267491 vom 16/5. 1913. [20/11. 1913].

Société Roubaisienne d'Éclairage par le Gaz et l'Électricité, **Roubais**, u. **René Raphaël Lucien Henri Forrieres**, Paris, *Apparat zur Bestimmung der*

Benzolmenge im Leuchtgas, gekennzeichnet durch ein in einem Wasserbehälter angeordnetes, bis zu einer bestimmten Marke mit Benzol gefülltes Rohr, das mit einem ebenfalls durch den Behälter führenden, unterhalb des Benzolspiegels liegenden Gaszuführungsrohr, einer Ausströmungsöffnung, sowie einem kommunizierenden Rohr zum Ansetzen einer Quecksilbermeßröhre versehen ist. Es wird das Gas bei einer bekannten Temp. u. unter atmosphärischem Druck mit Bzl. gesättigt. Der Unterschied zwischen der Menge des aufgenommenen Benzols u. der, die das gesättigte Gas enthält, ergibt den Benzolgehalt des Gases.

Kl. 421. Nr. 267492 vom 1/4. 1913. [18/11. 1913].

Bruno Gettkant, Berlin-Schöneberg, *Sicherheitspipette*, in deren oberem Teil zwei kugelförmige Erweiterungen angeordnet sind, dadurch gekennzeichnet, daß diese Erweiterungen durch ein S-förmiges Röhrechen verbunden sind. Durch die doppelte Erweiterung des Glasrohres mit dem zwischengeschalteten Röhrechen wird eine Infektion der Hände des Untersuchenden mit Bakterien verhütet und Fehler bei bakteriologischen Unterss. vermieden.

Kl. 421. Nr. 267493 vom 20/2. 1913. [18/11. 1913].

Juan Calafat y Leon, Madrid, *Verfahren und Apparat zur Bestimmung des Sauerstoffgehaltes der Luft*. Es wird die Luft durch einen Wärmeherd von feststehender Temp., der von einem flüssigen oder gasförmigen Brennstoff gespeist wird, hindurchgeleitet und die Menge des Sauerstoffs aus der in der Flamme erzeugten Hitze pyrometrisch gemessen.

Kl. 421. Nr. 267795 vom 11/2. 1913. [1/12. 1913].

Leonardo Zirardini, Ravenna, *Vorrichtung zur selbsttätigen Entnahme von Flüssigkeitsproben mittels eines Schöpfrades*. Das Neue besteht darin, daß die Eintauchtiefe und damit die Rotationsgeschwindigkeit des Schöpfrades regelbar ist. Die Vorrichtung soll besonders in der Zuckerfabrikation wie auch bei der Herst. von Alkohol, Bier und dergl. verwendet werden.

Kl. 421. Nr. 267796 vom 1/4. 1913. [28/11. 1913].

Heinrich Contzen, Düsseldorf, *Vorrichtung zum Registrieren des spezifischen Gewichts von Flüssigkeiten mittels eines Tauch- und eines Meßkörpers*, von denen der Tauchkörper in der Untersuchungsflüssigkeit, der Meßkörper aber in einer davon getrennten Fl. eintaucht, dadurch gekennzeichnet, daß der in der Untersuchungsflüssigkeit befindliche Tauchkörper durch eine über eine Rolle laufende Schnur mit dem kolbenartig ausgebildeten, in die zweite Fl. tauchenden Meßkörper verbunden ist, dessen Bewegung auf einer Registriertrommel aufgezeichnet wird.

Kl. 47r. Nr. 267394 vom 3/4. 1913. [15/11. 1913].

Quarzlampen-Gesellschaft, m. b. H., Hanau a. M., *Quecksilberdichtung für Vakuumgefäße*, dadurch gekennzeichnet, daß die abzudichtende Öffnung in einem in den Quecksilberraum hineinragenden Stutzen derart angeordnet ist, daß das Quecksilber den Stutzen in allen Lagen ringförmig umgibt.

Kl. 48a. Nr. 267718 vom 7/12. 1912. [26/11. 1913].

Robert Kremann, Graz, *Verfahren zur elektrolytischen Abscheidung von Bronze aus wässerigen Lösungen*, gekennzeichnet durch die Verwendung eines Bades, welches Zinnchlorid und Kupfersulfat (oder -chlorid) neben Cyankalium u. Natrouslauge enthält. Das Cyankalium kann durch Weinsäure oder Seignettesalz ersetzt werden.