# Chemisches Zentralblatt.

1914 Band I. Nr. 5. 4. Februar.

## Apparate.

**A. Goske**, *Kürzere Mitteilungen aus der Praxis.* I. Über ein Wasserbad von allgemeiner Anwendbarkeit. Es wird an Hand einer Abbildung nach Einrichtung und Handhabung beschrieben; es besteht aus dem mit Niveauhalter versehenen äußeren Mantel, in dem ein durchlöcherter Boden nach Bedarf höher oder niedriger gestellt werden kann. Ein Simplexregulator dient zum Einstellen der gewünschten Temp. innerhalb etwa 35—100°. — II. Über ein Universalpyknometer. Das früher (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **24**. 244; C. **1912**. II. 982) beschriebene Pyknometer ist durch verschiedene Abänderungen, unter anderem Anbringen eines feinen Thermometers, auch für ganz genaue Beststt. geeignet hergerichtet worden. — III. Über ein Sedimentierglas. Das Glas ist dem SPÄTHschen Sedimentierkelche ähnlich derart konstruiert, daß es auch die Abscheidung eines Nd. mittels Zentrifugierens gestattet (vgl. Abbildung im Original). — Die 3 App. sind von WARMBRUNN, QUILITZ & Co., Berlin NW 40, zu beziehen. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **26**. 652—54. 1/12. [16/10.] 1913. Mülheim a. d. Ruhr. Chem. Unters.-Amt.) RÜHLE.

**Atherton Seidell**, *Eine einfache Form eines Absorptionsgefäßes.* Vf. beschreibt ein selbst herstellbares *Absorptionsgefäß*, dessen Konstruktion aus der nebenstehenden Fig. 9 ersichtlich ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. **35**. 1888—89. Dezember 1913. Washington, D. C. Hygienic. Lab.) STEINHORST.

Fig. 9.

**Wm. Mansfield Clark**, *Ein erprobter Thermoregulator.* Vf. beschreibt einen elektrischen *Thermoregulator*, dessen Einzelheiten aus dem Original ersichtlich sind. (Journ. Americ. Chem. Soc. **35**. 1889—91. Dezember 1913. U. S. Dep. of Agriculture, Dairy Div., Bur. of Animal Ind.) STEINHORST.

**Chas. P. Fox**, *Ein praktischer Laboratoriumsbrenner.* Der an der Hand einer Figur beschriebene Brenner besteht aus einem gewöhnlichen Bunsenbrenner, der einen nach unten verjüngten zylindrischen Aufsatz von Eisenblech trägt, wodurch die heißen Verbrennungsgase zusammengehalten werden. Der Aufsatz ist so hoch, daß man bequem auf ihm Tiegel etc. erhitzen kann. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **5**. 1019. Dez. [16/9.] 1913. Akron, Ohio.) GRIMME.

**H. K. Benson**, *Laboratoriumkolonnendestillationsapparat.* Der praktische App. wird an der Hand zweier Abbildungen beschrieben. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **5**. 1018—19. Dez. [22/9.] 1913. Seattle. Lab. f. industr. Chem. d. Washington Univ.) GRIMME.

**R. Peters**, *Die Filtrier- und Extraktionsröhre.* Die Filtrierröhre besteht aus einer etwa 50 cm langen u. innen 1 cm weiten, nicht zu dünnwandigen Glasröhre, an die oben ein Trichter mit scharf ausgedrückter Aufgußschnauze angeschmolzen ist. Unten ist die Röhre rasch auf die Hälfte ihres Umfanges vermindert, u. dieses ca. 1 cm lange Stück schräg abgeschliffen. Der einfache App. eignet sich sowohl zur Filtration trüber Fll. (nach dem Verschließen mit Watte), als auch zur Extraktion feinpulveriger, organischer Substanzen. Hersteller: PAUL ALTMANN, Berlin N.W. 6, Luisenstraße 47. (Pharm. Zentralhalle **54**. 1326—27. 18/12. 1913. Dresden.) GRIMME.

**Gesellschaft für Laboratoriumsbedarf m. b. H. Bernhard Tolmacz & Co.**, *Extraktionsapparat nach Zelmanowitz, vereinfacht und verbessert von Tolmacz.* Der von obiger Firma hergestellte, im Original abgebildete App. eignet sich besonders zur erschöpfenden Extraktion von größeren Mengen wss. Fll. Die Verbesserung gegenüber der früheren Konstruktion (ZELMANOWITZ, Biochem. Ztschr. **1**. 253; C. **1906**. II. 737) besteht in der Anbringung eines Rührers, ferner darin, daß die Rückleitung des kondensierten Ä. aus dem Kühler durch ein in die zu extrahierende Fl. reichendes, in einer kreisförmigen, horizontal liegenden Schleife mit vielen Bohrungen endigendes Glasrohr erfolgt. (Chem.-Ztg. **37**. 1381—82. 11/11. 1913.) HÖHN.

## Allgemeine und physikalische Chemie.

**Aldo Mieli**, *Über das Wiederaufleben der Methodik und der experimentalen Praxis und über die Werke des Vannoccio Biringuccio.* Geschichtliche Ausführungen über die ersten Anfänge von Physik u. Chemie als Wissenschaften. (Gazz. chim. ital. **43**. II. 555—62. 18/11. [10/7.] 1913.) CZENSNY.

**Nilratan Dhar**, *Eigenschaften der Elemente und das periodische System.* Zu den vielen bekannten Eigenschaften der Elemente, die periodische Funktionen des Atomgewichtes sind, gehören noch die folgenden: die Ionisationswärme und der Temperaturkoeffizient der Ionenbeweglichkeit. Stellt man die in der Literatur vorliegenden Werte dieser Größen als Funktionen der Atomgewichte graphisch dar, so erhält man die bekannten Zickzacklinien. Die den Alkalimetallen entsprechenden Werte stellen in beiden Fällen scharfe Maxima dar. (Ztschr. f. Elektrochem. **19**. 911—13. 1/12. [20/8.] 1913. Calcutta Chem. Lab. Presidency College.) SACKUR.

**J. J. Thomson**, *Struktur des Atoms.* Ergänzung früherer Ausführungen (vgl. Philos. Magazine [6] **26**. 792; C. **1913**. II. 1839), dahingehend, daß die im Innern des *Atoms* wirksamen elektrischen Kräfte auf einen Teil desselben beschränkt sind, der von zylindrischen (nicht konischen) Oberflächen begrenzt sein muß. (Philos. Magazine [6] **26**. 1044. Dezember. [8/11.] 1913. Cambridge.) BUGGE.

**E. Paternò**, *Dokumente für die Geschichte der Stereoisomerie.* Die Geschichte der Stereoisomerie umfaßt drei verschiedene Theorien. Die erste wurde vom Vf. ausgesprochen (vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **16**. II. 717; C. **1908**. I. 615) u. bezieht sich auf die Möglichkeit der Isomerie von Verbb. mit zwei einfach gebundenen C-Atomen, die zweite ist die Theorie des asymm. C-Atoms von LE BEL und VAN'T HOFF, während sich die dritte von WISLICENUS auf Verbb. mit zwei durch Doppelbindung miteinander verknüpften C-Atomen bezieht. Allen diesen Theorien liegt zugrunde die Lehre von der Tetravalenz des Kohlenstoffs und der tetraedrischen Gruppierung seiner vier Valenzkräfte im Raume. Zum Be-

leg dafür veröffentlicht Vf. den Wortlaut dreier Briefe von A. LIEBEN, von VAN'T HOFF u. von W. MEYERHOFFER u. fügt auch die Faksimiledrucke der Originale bei (Gazz. chim. ital. **43**. II. 501—3. 18/11. 1913.) CZENSNY.

**Paul Gaubert**, *Über flüssige Mischkrystalle.* Früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **153**. 573. 1158; C. **1911**. II. 1194; **1912**. I. 462) wurde an nur wenig mischbaren Körpern gezeigt, daß durch Zufügung optisch-positiver fl. Krystallsubstanz zu optisch-negativer die Doppelbrechung dieser letzteren verstärkt wird, jetzt studiert Vf. die Verhältnisse an Mischungen zweier in beliebigen Verhältnissen mischbarer Substanzarten, nämlich am *Cholesterinpropionat* (eine optisch-negative und eine optisch-positive, in einem kleinen Temperaturintervall erscheinende Phase) u. am *Anisalaminocinnamat* (zwei fl. optisch-positive Phasen, von denen die eine sich senkrecht zum Objektträger anordnet). Die genauere Methodik, sowie die tabellarische und graphische Zusammenstellung der Versuchsresultate sind im Original einzusehen. Während beim Cyanbenzalaminocinnamat und anderen stark doppelbrechenden fl. Krystallen der kleine Index mit steigender Temp. wächst, ist beim Propionat und allen Äthersalzen des Cholesterins das Entgegengesetzte der Fall. Bemerkenswert ist auch, daß mit der Doppelbrechung des Gemisches auch dessen Drehungsvermögen wächst. Durch Zufügung einer optisch-positiven Substanz zu einem negativen, stark brechenden und doppelbrechenden Körper wie dem Cyanbenzalaminocinnamat wächst die Doppelbrechung des letzteren nicht immer, sondern kann sich auch verringern. Alle diese Tatsachen werden durch die Annahme erklärlich, daß fl. positive Krystalle liefernde Substanzen auch eine optisch-negative Phase darbieten können, wie durch die Mischung mit einer negativen Substanz dargetan wird. Man kann aber auch annehmen, daß die aktive u. negative Substanz die molekulare Anordnung des inaktiven Körpers in derselben Weise ändert, wie eine aktive Substanz bei einem inaktiven, schraubenförmigen Aufbau hervorruft. (C. r. d. l'Acad. des sciences **157**. 1446—48. [22/12.* 1913.].) ETZOLD.

**D. Reichinstein**, *Zusammenhang zwischen elektrolytischen und rein chemischen Vorgängen. II.* (Vgl. Ztschr. f. Elektrochem. **19**. 672; C. **1913**. II. 1276.) Die verwickelten Verhältnisse, die an der *Grenzfläche Anode-Elektrolyt* auftreten können, haben den Vf. dazu geführt, die Existenz einer Metall-Sauerstoff-Legierung ganz allgemein anzunehmen. Die vorliegende Abhandlung erläutert diese Hypothese näher und grenzt sie gegenüber älteren ähnlichen Anschauungen ab. Wesentlich neu ist der Gesichtspunkt, daß die an der Grenze bestehenden Gleichgewichte durch den Strom gestört werden, und daß der für die Depolarisation maßgebende Vorgang sich zwischen den Bestandteilen der Legierung relativ langsam abspielen kann. Die Summe aller Konzentrationen der Stoffe, aus denen die Legierung besteht, soll zeitlich konstant bleiben. Auf diese Weise kommt Vf. auch zu einer befriedigenden Erklärung der *Passivitätserscheinungen.* (Ztschr. f. Elektrochem. **19**. 914—20. 1/12. [24/9.] 1913.) SACKUR.

**Ladislaus von Putnoky**, *Über Potentialsprünge an der Grenzfläche zwischen Flüssigkeit und Gas.* Daß an der Grenzfläche Flüssigkeit/Gas Potentialsprünge vorhanden sind, ist seit langem bekannt. QUINCKE fand 1860, daß Blasen von Luft und anderen Gasen in W. zum positiven Pol wandern, daß an der Gasseite der Blase also eine negative Ladung sitzen muß. Die Größe dieses Potentialsprunges war aber bisher unbekannt. Der Vf. sucht sie aus der Beschleunigung zu bestimmen, die eine Gasblase im elektrischen Felde erfährt, da nach einer bekannten für suspendierte Teilchen gültigen Formel die Beweglichkeit im elektrischen Felde nur von der Potentialdifferenz, Feldstärke, DE. und inneren Reibung

des Mediums abhängt. Bei den Verss. wurde die Geschwindigkeit des Aufsteigens von kleinen Luftbläschen in destilliertem W. gemessen, und zwar ohne Feld und mit einem beschleunigenden oder verzögernden, vertikal gerichteten Felde. Die Elektroden bestanden aus Palladium, an denen selbst keine Gasentw. stattfand; die Feldstärke betrug 30 Volt pro cm. Es ergab sich eine kataphoretische Zusatzgeschwindigkeit von $1{,}5 \cdot 10^{-2}$ cm/sec, d. h. von etwa $^1/_{50}$ der normalen Auftriebsgeschwindigkeit. Die Genauigkeit der Messungen wird durch eine im elektrischen Felde auftretende Zitterbewegung vermindert. Aus diesem Werte berechnet sich das Potential der Doppelschicht zwischen Blase und W. zu etwa 0,06 Volt.

Die Hauptschwierigkeit besteht in der Erzeugung beliebig kleiner gleicher Gasblasen in gleichen Zeitabschnitten. Dies wurde schließlich dadurch erreicht, daß man das Gas unter starkem Überdruck durch sehr enge kurze Capillaren hindurchpreßte. (Ztschr. f. Elektrochem. **19.** 920—23. 1/12. [15/9.] 1913. MUSPRATT Lab. University of Liverpool.) SACKUR.

**Georg Pfleiderer**, *Über die Benutzung eines Gleichstromgalvanometers statt des Telephons als Nullinstrument bei Wechselstrommessungen.* Es sind schon mehrfach Verss. gemacht worden, bei der Brückenmethode das Telephon durch ein Zeigerinstrument zu ersetzen, doch bisher ohne durchschlagenden Erfolg. Dem Vf. glückt dieser Ersatz auf folgende Weise: In die Nulleitung der Brücke wird an Stelle des Telephons ein Gleichstromgalvanometer eingeschaltet und außerdem ein Federunterbrecher, der mit dem Selbstunterbrecher des Induktoriums synchron arbeitet. Hierdurch wird erreicht, daß die Nulleitung nur während der einen Richtung des Wechselstromes geschlossen ist, so daß auf das Galvanometer ein intermittierender Gleichstrom wirkt. Die Feder dieses Unterbrechers hat dieselbe Form und Größe wie die des Induktoriums und wird durch einen passenden, in den gleichen primären Stromkreis eingeschalteten Magneten bedient. Die ausführliche Unters. der verschiedenartigsten auch elektrolytischen Widerstände zeigte, daß diese Methode der üblichen an Genauigkeit der Ablesung überlegen ist, und daß die durch die Polarisation der Zellen verursachten Fehler die gleiche Größe haben wie bei Benutzung des Telefons. (Ztschr. f. Elektrochem. **19.** 925—31. 1/12. [3/10.] 1912. Charlottenburg. Elektrochem. Lab. Techn. Hochschule.) SACKUR.

**B. v. Szyszkowski**, *Über die Rolle der neutralen Moleküle der Elektrolyte.* Vf. gibt eine kurze Zusammenfassung einer von ihm demnächst zu veröffentlichenden Arbeit über das in der Überschrift angegebene Thema. Nach den Arbeiten von PERRIN, WALDEN und WALKER sind die *Abweichungen der Elektrolyte vom Massenwirkungsgesetz* auf die Wrkg. der undissoziierten Moleküle zurückzuführen, wozu Vf. weiteres Material erbringt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **157.** 767—68. [3/11.* 1913].) FISCHER.

**H. Ogden**, *Die Wiedervereinigung der von α-Strahlen erzeugten Ionen.* Die Theorie der „kolonnenförmigen Ionisation", nach der die durch α-Strahlen erzeugten *Ionen* nicht gleichförmig in dem Gas verteilt, sondern längs der Strahlenbahnen konzentriert sind, führt zu Schlußfolgerungen, die mit den Ergebnissen einer experimentellen Unters. der Ionisation von Luft, Sauerstoff, Kohlendioxyd, Schwefeldioxyd, Ammoniak etc. nicht im Einklang stehen. Insbesondere gilt dies hinsichtlich einer von WHEELOCK (vgl. Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **30.** 233; C. **1910.** II. 1355) abgeleiteten Formel, welche den Zusammenhang zwischen $i$ und dem auf das Gas wirkenden elektrischen Feld darstellt. *Ammoniak*, das theoretisch nur in geringem Betrage „Wiedervereinigung" zeigen sollte, läßt diese Erscheinung in sehr hohem Grade erkennen. Eine Erklärung des Phänomens der „anfäng-

lichen Wiedervereinigung" könnte vielleicht in der Ggw. einer geringen Anzahl von Ionen mit sehr kleiner Beweglichkeit gefunden werden. Da die Beweglichkeit der Ionen durch Wasserdampf herabgesetzt wird, wird die durch Feuchtigkeit bewirkte Verstärkung der Wiedervereinigung verständlich. In Übereinstimmung mit obiger Hypothese steht auch die Tatsache, daß ein Gas um so mehr zur Wiedervereinigung der Ionen neigt, je höher sein Siedepunkt liegt. (Philos. Magazine [6] **26**. 991—1001. Dezember 1913. Leeds Univ.) BUGGE.

**F. W. Wheatley**, *Ionisation von Gasen durch Stoß bei schwachen elektrischen Kräften.* Nach TOWNSEND (Theory of Ionization of Gases by Collision) kann der Vorgang der Ionisation durch Stoß zwischen Ionen und Molekülen eines Gases in der Weise studiert werden, daß man die Ströme zwischen parallelen Plattenelektroden untersucht, wenn ultraviolettes Licht auf die negative Elektrode fällt, oder wenn das Gas durch Röntgen- oder Becquerelstrahlen ionisiert wird. Bei den bisherigen Messungen wurde die Wrkg. der Elektronen für Werte von $X/p > 60$ untersucht. Die Verss. der B. bezweckten, die durch Kollision bei Anwendung schwächerer Kräfte erhaltenen Effekte zu ermitteln. Als Strahlungsquelle diente *Polonium*, dessen $\alpha$-Strahlen eine Ionisation hervorrufen, die mit der durch X-Strahlen oder ultraviolettes Licht erzeugten identisch ist. Für Werte $< 40$ konnte $\alpha/p$ bei einem Druck von 9 mm nicht ermittelt werden. Im übrigen stimmen die mit Luft erhaltenen Resultate mit den von TOWNSEND aufgefundenen überein. Verss. mit *Schwefeldioxyd* bei höheren Drucken erwiesen ein mit der TOWNSENDschen Theorie im Einklang stehendes Verhalten. (Philos. Magazine [6] **26**. 1034 bis 1043. Dezember. [Oktober] 1913. Oxford. LINCOLN Coll.) BUGGE.

**W. Arkadiew**, *Theorie des elektromagnetischen Feldes im ferromagnetischen Metall.* Die Grundlagen der vorliegenden Theorie wurden bereits veröffentlicht (Physikal. Ztschr. **14**. 928; C. **1913**. II. 1644). In der vorliegenden Abhandlung ist die Theorie in etwas ausführlicherer Form dargelegt und durch einige theoretische Kurven veranschaulicht. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. Phys. Tl. **45**. 312—45. Dezember [März] 1913. Moskau.) FISCHER.

**M. Le Blanc**, *Der experimentelle Nachweis der Gültigkeit des Faradayschem Gesetzes bei Gasreaktionen.* Unter Anführung einer Stelle aus seinem Lehrbuch der Elektrochemie, 5. Aufl., 1911 stellt Vf. in Ergänzung der LINDschen Notiz (Ztschr. f. physik. Ch. **84**. 759; C. **1913**. II. 1912) fest, daß bereits vor der dort angeführten Veröffentlichung LINDs über die Gültigkeit des FARADAYschen Gesetzes bei Gasreaktionen vom Vf. ausgesprochen worden war, daß die Einw. der $\alpha$-Strahlen auf ein flüssiges System nach dem FARADAYschen Gesetz erfolgt. (Ztschr. f. physik. Ch. **85**. 511—12. 18/11. [16/10.] 1913. Leipzig. Physik.-chem. Inst. d. Univ.) LEIMBACH.

**J. D. Starinkewitsch** und **G. Tammann**, *Über die Bildung von Glas aus Dampf.* Kondensiert man den Dampf eines Stoffes bei Tempp. unterhalb seines F., so kann sich dieser je nach dem Grade der Unterkühlung und des spontanen Krystallisationsvermögens in Form von Krystallen, von Fl. oder eines amorphen Körpers kondensieren. Vff. teilen Kondensationsbeobachtungen von *Betol* (F. 95°; maximale Kernzahl bei etwa 55°), *Papaverin* (F. 147°; Erweichungstemp. 47°), *Narkotin* (F. 175°; Erweichungstemp. 64°; maximale Kernzahl bei 140°), *Piperin* (F. 127°; Beginn der Erweichung 37°; maximale Kernzahl bei 40°) an Glas und Glimmerplatten mit, die durch w. W. auf bestimmte Tempp. gehalten wurden. Alle diese Stoffe konnten leicht aus dem Dampf in Tropfen- oder Glasform kondensiert werden (vgl. Photogramme des Originals), während Stoffe, die sich nur

wenig unterkühlen lassen (Naphthalin, Campher, Borneol), nur als Kryställchen kondensiert werden konnten. Man darf daher sagen, daß, wenn das spontane Krystallisationsvermögen eines fl. Stoffes gering ist, es auch im Dampfzustande gering sein wird und umgekehrt. Hieraus folgt weiter, daß die Ursache großer Unterkühlungsfähigkeit nicht auf eine zu große Viscosität zurückzuführen ist, sondern auf eine Eigentümlichkeit der Moleküle selbst, die man dahin formulieren kann, daß die Moleküle der Stoffe mit kleinem spontanen Krystallisationsvermögen nur schwierig den anisotropen Zustand annehmen, und die Moleküle der Stoffe mit großem spontanen Krystallisationsvermögen denselben leicht annehmen. (Ztschr. f. physik. Ch. **85**. 573—78. 25/11. [8/10.] 1913. Göttingen. Inst. für physik. Chemie.)
GROSCHUFF.

**Curt Ferdinand Mündel**, *Experimentelle Bestimmung und theoretische Berechnung kleiner Dampfdrucke bei tiefen Temperaturen.* In Anlehnung an ein Manometer von HERING (Dissertation Tübingen, 1906) wird ein Quecksilbermanometer konstruiert, das auf einfache Art kleine Dampfdrucke mit einer Genauigkeit von einigen Tausendstel mm zu messen erlaubt. Die Niveaudifferenzen des Hg werden durch Heben und Senken einer kleinen Schraube bis zur Herst. eines elektrischen Kontaktes ermittelt. Es werden die Dampfdrucke von *Benzol*, *Chlorbenzol*, *Brombenzol*, *Jodbenzol*, *Hexan*, *Heptan*, *Octan*, *Zinnchlorid*, *Tetrachlorkohlenstoff*, *Essigsäure*, *Äthyläther*, *Methylalkohol*, *Äthylalkohol*, *Propylalkohol* bei niedrigen Tempp., sowie von *festem Ammoniak* u. *festem Stickstoffoxyd*, $NO_2$, bestimmt. Nach einer Neuaufstellung der Konstanten unter Berücksichtigung der kleinen Drucke zeigt sich auch hier wieder die Leistungsfähigkeit der NERNSTschen Dampfdruckformel. (Ztschr. f. physik. Ch. **85**. 435—65. 18/11. [29/7.] 1913. Berlin. Physikal.-chem. Inst. d. Univ.)
LEIMBACH.

**P. Lasarew**, *Eine photochemische Theorie des peripherischen Sehens.* Von TRENDELENBURG [Ztschr. f. Psychol. u. Physiol. d. Sinnesorgane **37**. 1 (1897)] sind quantitative Verss. bezüglich des *Ausbleichens des Sehpurpurs* ausgeführt worden, welche das *Grundgesetz der Photochemie*, das vom Vf. (Ann. der Physik **24**. 661; C. **1908**. I. 200) bei der Unters. des Ausbleichens von Farbstoffen gefunden worden ist, bestätigen. Das Gesetz sagt aus, daß die zersetzte Substanzmenge oder die Reaktionsgeschwindigkeit, proportional ist der absorbierten Energiemenge und unabhängig ist von der Wellenlänge des wirkenden Lichtes. Dieses Gesetz ist jedoch nur anwendbar auf Stoffe, welche im Spektrum nur einen Absorptionsstreifen besitzen. Besteht das Spektrum jedoch aus einer Anzahl Absorptionsstreifen, welche übereinandergelagert sind, so gilt das Gesetz zwar für jeden einzelnen Absorptionsstreifen, die Gesamtwrkg. kann aber Abweichungen zeigen. Die Anwendung des Gesetzes ist deshalb vorläufig nur auf den *Sehpurpur* beschränkt, welcher einen Absorptionsstreifen aufweist. Bei dem farbigen Sehen, wo die Pigmente noch nicht aufgefunden und deren optische Eigenschaften nicht erforscht sind, kann die vorliegende Theorie keinen Anspruch auf Quantivität erheben.

Vf. leitet eine allgemeine Gleichung ab für die Konzentration der Reaktionsprodd. der photochemischen Rk., welche in den Stäbchen der Netzhaut verläuft. Dieselbe lautet: $C'_1 = C_0 \frac{\alpha_1 KJ}{\alpha_1 KJ + \alpha_2}\left[1 - e^{-(\alpha_1 KJ + \alpha_2)t}\right]$. Hierin bedeuten: $C$ die Konzentration des Sehpurpurs, $C'_1$ die Konzentration der Reaktionsprodd., $J$ die Lichtintensität, $\alpha_1$ und $\alpha_2$ Konstanten, $K$ die Absorptionskonstante des Purpurs. Desgleichen wird eine Relation abgeleitet für den Fall, daß das einwirkende Licht nicht homogen, sondern aus Strahlen verschiedener Wellenlänge besteht.

Die Verss. von TRENDELENBURG gestatten eine quantitative Prüfung der Theorie des Vfs., wenn auch nur für die sog. Dämmerungswerte. Die angestellten

Berechnungen ergeben eine sehr gute Übereinstimmung mit der Theorie. Die Ausführungen des Vfs. bezüglich der Reizschwellenwerte werden gleichfalls durch das Experiment bestätigt. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. Phys. Tl. **45**. 285—98. Dezember [August] 1913. Moskau. Städtische Univ. von SCHANIAWSKI. Lab. von LEBEDEW.) FISCHER.

**R. Pohl** und **P. Pringsheim**, *Über die Grenzwerte der Wellenlängen des normalen photoelektrischen Effekts.* (Vgl. Verh. Dtsch. Phys. Ges. **12**. 682; C. **1910**. II. 1115.) Aus dem bisher vorliegenden experimentellen Material geht hervor, daß die Wellenlängengrenze des normalen photoelektrischen Effekts ein Maß für das Bindungsvermögen zwischen Elektronen und bestrahltem Molekül darstellt. Allerdings ist der Vers., diese Beziehung quantitativ zu formulieren, deshalb schwierig, weil die Werte für die Wellenlängengrenze bei vielen Metallen und Legierungen großen Schwankungen unterliegen. Diese Schwierigkeit ist um so größer, als man bis jetzt noch nicht in der Lage ist zu erkennen, welche Einflüsse auf die sehr dünne Oberflächenschicht des Metalls, in der die Lichtabsorption stattfindet, die erwähnten Schwankungen bedingen. (Philos. Magazine [6] **26**. 1017—24. Dezember. [Juli] 1913. Berlin. Univ. Phys. Inst.) BUGGE.

**E. Marsden** und **A. B. Wood**, *Eine Methode zur Bestimmung der Molekulargewichte der radioaktiven Emanationen nebst Anwendung auf die Aktiniumemanation.* In einem Gefäß (1) vom Vol. $V_1$ befinden sich $N_1$ Moleküle pro ccm; in einem zweiten Gefäß (2) vom Vol. $V_2$, das mit (1) durch eine Öffnung vom Querschnitt $A$ zusammenhängt, seien $N_2$ Moleküle pro ccm. Ist $\Omega$ die mittlere Geschwindigkeit der Moleküle, so läßt sich aus der kinetischen Gastheorie herleiten, daß die Zahl der Moleküle, die von (1) durch die Öffnung nach (2) geht, gleich $^1/_4\ N_1\Omega A$ ist, und daß die Zahl der Moleküle, die von (2) zurückkehrt, gleich $^1/_4\ N_2\Omega A$ ist. Pro Sekunde gehen also $^1/_4\ \Omega A(N_1-N_2)$ Moleküle von (1) nach (2). Angenommen, es würden in (1) Moleküle der *Aktiniumemanation* in konstantem Betrage erzeugt, und diese Moleküle würden nach (2) hin übergehen. Dann müßte ein Gleichgewicht erreicht sein, wenn die Zahl der pro Sekunde die Öffnung passierenden Moleküle gleich der Zahl der in (2) zerfallenden Moleküle ist. Unter der Voraussetzung, daß die Aktiniumemanation einatomig ist und eine Zerfallskonstante $\lambda$ besitzt, ist $^1/_4\ \Omega A(N_1-N_2) = \lambda N_2 V_2$. Das Verhältnis $N_1/N_2$ kann erhalten werden, wenn man den Prozeß solange vor sich gehen läßt, daß der aktive Beschlag mit der Emanation in jedem Gefäß im Gleichgewicht ist, so daß nach Entfernung der Emanationsquelle das Verhältnis der Beträge des aktiven Nd. gleich dem Verhältnis der Zahlen der ursprünglich vorhanden gewesenen Emanationsatome ist. Auf diese Weise kann $\Omega$ berechnet werden, und da $\Omega = 14546\ (\Theta/M)^{1/2}$ ist (worin $\Theta$ die absol. Temp. u. $M$ das Mol.-Gew. ist), ergibt sich $M$ zu $\left[3636{,}5\ (N_1/N_2-1)\cdot\frac{A}{V_2\lambda}\right]^2\Theta$. Nach dieser Methode ausgeführte Messungen führten zu dem Wert **232** für das At.-Gew. der Aktiniumemanation. Addiert man zu dieser Zahl 8 Einheiten für die $\alpha$-Teilchen des Radioaktiniums und Aktinium $X$, so erhält man für das At.-Gew. des *Aktiniums* den Wert 240. Dies Resultat kann nur als vorläufiges angesehen werden, da das berechnete $M$ vom Quadrat von $\lambda$ abhängt u. letztere Größe nur mit einer Genauigkeit von einigen $^0/_0$ bekannt ist. — Die Anregung zu der oben skizzierten Methode der Mol.-Gew.-Best. gab **N. Bohr**. (Philos. Magazine [6] **26**. 948—52. Dezember 1913. Manchester.) BUGGE.

**R. W. Lawson**, *Die Spektra von Hochfrequenzentladungen in Geißlerröhren.* (Vgl. Physikal. Ztschr. **14**. 938; C. **1913**. II. 1643.) Vf. untersuchte die *Spektren*

von *Stickstoff*, *Luft*, *Wasserstoff*, *Sauerstoff*, *Argon*, *Neon*, *Helium und Kohlendioxyd* in Geißlerröhren unter Benutzung des POULSENschen Bogens als Stromquelle für die Entladung. In keinem Falle konnte ein Einfluß der Frequenz der Entladung ($0{,}2 \times 10^6$ bis $1{,}5 \times 10^6$ pro Sekunde) auf das Spektrum konstatiert werden. Es war ferner nicht möglich, das Spektrum der kondensierten Entladung mittels der POULSENschen Hochfrequenzentladung durch Variierung von Stromstärke und Spannung zu erhalten. Das Spektrum der Luft erwies sich als identisch mit dem des Stickstoffs; Sauerstofflinien waren nicht zu entdecken. Argon ergab anfangs das rote Spektrum, das dann in das gemischte weiße Spektrum und schließlich, bei den höchsten Stromstärken, in das reine blaue Spektrum überging. Die mit Neon, Helium und Kohlendioxyd erhaltenen Spektren waren identisch mit den Spektren, die bei der nicht kondensierten Induktionsentladung auftreten. Betreffs weiterer Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Philos. Magazine [6] **26**. 966—81. Dezember. [14/7.] 1913. Newcastle-on-Tyne. ARMSTRONG College.) BUGGE.

**H. G. J. Moseley**, *Die Hochfrequenzspektren der Elemente.* Die Interferenzerscheinungen, die bei der Streuung von X-Strahlen an Krystallen auftreten, haben die genaue Best. der Frequenzen der verschiedenen X-Strahlentypen und damit eine Analyse ihrer Spektren ermöglicht (vgl. W. H. u. W. L. BRAGG, Proc. Royal Soc. London, Serie A, **88**. 428; C. **1913**. II. 2082, sowie MOSELEY und DARWIN, Philos. Magazine [6] **26**. 210; C. **1913**. II. 927). Vf. beschreibt eine Methode zur photographischen Registrierung dieser Spektren, welche ihre Analyse sehr vereinfacht. Im wesentlichen besteht die Versuchsanordnung aus einem geeignet orientierten Ferrocyankaliumkrystall, auf dessen Spaltfläche die X-Strahlen auffallen; die charakteristischen Strahlungen von bestimmter Frequenz werden nur dann reflektiert, wenn sie auf die Oberfläche des Krystalls unter bestimmten Winkeln auftreffen, wobei der streifende Einfallswinkel $\theta$, die Wellenlänge $\lambda$ u. die Gitterkonstante $d$ des Krystalls durch die Gleichung: $n\lambda = 2d \sin \theta$ verknüpft sind. Die reflektierten Strahlen erzeugen auf einer photographischen Platte eine leicht gekrümmte feine Linie; genauere Angaben müssen im Original eingesehen werden. Folgende Elemente wurden untersucht: *Calcium*, *Scandium*, *Titan*, *Vanadin*, *Chrom*, *Mangan Eisen*, *Kobalt*, *Nickel*, *Kupfer*, *Zink*. Das Spektrum jedes der untersuchten Elemente besteht aus zwei Linien, einer stärkeren ($\alpha$) und einer schwächeren ($\beta$); außerdem finden sich auf den Platten häufig Linien von Verunreinigungen. Die Einfachheit der Spektren und die Unmöglichkeit, daß eine Substanz die andere verdeckt, machen die neue Spektralanalyse zu einem wichtigen, praktischen Hilfsmittel.

Zu interessanten theoretischen Schlußfolgerungen gelangt man durch Einführung der Größe: $Q = \sqrt{\frac{\nu}{{}^3/_4\, \nu_0}}$, worin $\nu$ die Frequenz der $\alpha$-Linie und $\nu_0$ die fundamentale Frequenz der gewöhnlichen Linienspektren ist, die sich aus der RYDBERGschen Wellenzahl, $N_0 = \frac{\nu}{c} = 109{,}720$ ergibt. $Q$ nimmt, wie an den Beispielen der Elemente Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn gezeigt wird, um einen konstanten Betrag zu, wenn man in der Reihe der steigenden Atomgewichte von Element zu Element fortschreitet. Es existiert also eine Größe, die für das Atom von fundamentaler Bedeutung ist, indem sie, im Gegensatz zu dem von Element zu Element anscheinend willkürlich wachsenden At.-Gew. gleichförmig zunimmt. In der folgenden Tabelle ist $N$ die Ordnungszahl der Elemente (H = 1, He = 2, Li = 3 etc.), $A$ das At.-Gew.

| Element | Ca | Sc | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *Q* . . . | 19,00 | ... | 20,99 | 21,96 | 22,98 | 23,99 | 24,99 | 26,00 | 27,04 | 28,01 | 29,01 |
| *N* . . . | 20 | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 | 27 | 28 | 29 | 30 |
| *A* . . . | 40,09 | 44,1 | 48,1 | 51,06 | 52,0 | 54,93 | 55,85 | 58,97 | 58,68 | 63,57 | 65,37 |

Die weitere Diskussion dieser Resultate führt zu Hypothesen, welche den Anschauungen von RUTHERFORD (vgl. Philos. Magazine [6] **21**. 669; C. **1911**. II. 182) und BOHR (Philos. Magazine [6] **26**. 857; C. **1913**. II. 2018) nahestehen. (Philos. Magazine [6] **26**. 1024—34. Dez. 1913. Manchester. Univ. Phys. Lab.) BUGGE.

**A. Afanassjew** und **D. Roschdestwenski**, *Die Methode von Wood zur Bestimmung der Gesetzmäßigkeiten in Spektren.* (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. Phys. Tl. **45**. 346—54. — C. **1913**. II. 1112.) FISCHER.

**L. Tschugajew** und **A. Ogorodnikow**, *Über Rotationsdispersion. V.* (Vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] **13**. 796; C. **1913**. II. 1575 und frühere Arbeiten.) Es wurden die Absorptionsspektra im ultravioletten Gebiete photographiert und gemessen, sowie eine Reihe polarimetrischer Messungen im sichtbaren Spektralbereich ausgeführt an 20 Derivaten der Menthyl-, Bornyl- und Fenchylxanthogensäuren: *Methylester*, *Benzylester*, *Diphenylmethylester*, *Triphenylester*, *Methylenester*, *Äthylenester*, *Trimethylenester* u. *Thioanhydrid der l-Menthylxanthogensäure*, *l-Menthyldixanthogenid*, *1,2-Diphenyl-3,l-menthylimidoxanthid*, *1,2-Diphenylmonothiourethan des l-Menthols*, *Methylester* und *Thioanhydrid der l-Bornylxanthogensäure*, *Bornyldixanthogenid*, *1,2-Diphenyl-l-bornylimidoxanthid*, *Methylester* und *Thioanhydrid der Fenchylxanthogensäure*, *Fenchyldixanthogenid*, *1,2-Diphenyl-3-fenchylimidoxanthid*, *Methylenester des Fenchylalkohols.* In Verb. mit früheren Unterss. ergibt sich nun folgendes: Die sämtlichen untersuchten Verbb. zeigen selektive Absorption. Bei den einfachsten Xanthogenaten ist eine Bande vorhanden, Maximum bei 280 $\mu\mu$. Die Gestalt der Absorptionskurve ist vor allem von dem schwefelhaltigen Atomkomplex abhängig. Sie bleibt praktisch unverändert bei Erhalten des Chromophors, unterliegt dagegen tiefgreifenden Veränderungen, falls solche in der schwefelhaltigen Gruppe zustande kommen.

Bei unmittelbarer Verb. von 2 Xanthogenatresten RO—CS—S— werden die für diesen Rest charakteristischen Schwingungen dermaßen gestört, daß ein Absorptionsspektrum ohne deutliche Banden entsteht. Das normale Spektrum mit einer Bande läßt sich jedoch wieder erhalten durch Hineinschiebung einer oder mehrerer Methylengruppen zwischen den Rest RO—CS—S—. In Verbb. RO—CS—S—$(CH_2)_n$—S—CS—OR ist die Tiefe, bezw. die Reichweite der Bande dem Gehalt der Lsg. an RO—CS—S-Gruppen proportional. Es besteht ein allgemeiner Zusammenhang zwischen der anomalen Rotationsdispersion der aktiven Xanthogenate und der denselben nahestehenden Verbb. einerseits und der für dieselben charakteristischen selektiven Lichtabsorption andererseits. Jedoch ist der hierbei bestehende Parallelismus nur im großen und ganzen gültig. Die Abweichungen von den denkbar einfachen Verhältnissen lassen sich wenigstens zum Teil durch optische Superposition der von einzelnen Aktivitätszentren herrührenden Partialdrehungen und die hierbei zur Geltung kommenden rein konstitutiven Einflüsse erklären. Innerhalb einer Gruppe analog gebauter Xanthogenate lassen sich die entsprechenden Dispersionskurven durch einfache Verschiebung in einer bestimmten Richtung ineinander verwandeln, u. es besteht hierbei ein gesetzmäßiger Zusammenhang zwischen den absoluten Drehungswerten u. der Lage des Rotationsmaximums. (Ztschr. f. physik. Ch. **85**. 481—510. 18/11. [13/7.] 1913.) LEIMBACH.

**F. Wasilewski**, *Temperatur und Quantentheorie.* Auf Grund mathematischer Überlegungen, welche sich im Referat nicht wiedergeben lassen, gelangt Vf. zu folgenden Schlüssen: 1. Der Begriff der Temp. eines idealen festen Körpers kann unabhängig vom zweiten Hauptsatz abgeleitet werden. — 2. Die Temp. eines idealen festen Körpers verändert sich, entsprechend der *Quantentheorie*, nicht stetig. — 3. Die Temp. eines solchen Körpers kann nicht als mittlere kinetische Geschwindigkeit eines Atoms angesehen werden. — Die minimale Temp. eines Gramatoms, einiger Stoffe, ist entsprechend der Quantentheorie verhältnismäßig groß und für Al z. B. = 7,3 nach der absoluten Skala. — 5. Die reellen festen Körper können nicht nur eine Periode ihrer Eigenschwingungen besitzen. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. Phys. Tl. **45**. 299—311. Dezember [9/10.] 1913.) FISCHER.

**W. Nernst**, *Zur Thermodynamik kondensierter Systeme.* Vf. diskutiert die bekannte HELMHOLTZsche Fassung des 2. Hauptsatzes und gibt den Beweis, daß diese auch für alle sich in einem kondensierten System bei konstantem Druck abspielenden Vorgänge gilt. Ferner stellte er einige Folgerungen zusammen, die sich aus seinem Wärmetheorem ergeben. Die Resultate nehmen bei sehr tiefen Tempp. eine besonders einfache Form an, wenn man die Theorie der spez. Wärmen nach DEBYE zugrunde legt. Einzelheiten sind im Referat nicht wiederzugeben. (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin **1913**. 972—85. [11/12.* 1913].) SACKUR.

**O. Sackur**, *Die Arbeitsleistung der Verbrennungsvorgänge.* Zusammenfassender, zum Teil erweiterter Bericht über die auf der Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft gehaltenen Vorträge. (Ztschr. f. Elektrochem. **19**. 699ff; C. **1913**. II. 1452ff.) (Die Naturwissenschaften **1**. 1137—43. 2/11. 1913. Dahlem.) SACKUR.

**W. Herz**, *Zur Kenntnis der Mendelejewschen Gleichung über die Wärmeausdehnung der Flüssigkeiten.* Vf. hat die MENDELEJEWsche Gleichung $V_t = V_0 : (1 - k\,t)$ in der Form $D_t = D_0 (1 + k\,t)$ an folgenden Stoffen geprüft: *Methylacetat, Methylpropionat, Methylbutyrat, Methylisobutyrat, n-Pentan, n-Hexan, n-Heptan, n-Octan, Isopentan, Methylalkohol, Äthylalkohol, Propylalkohol, Octonitril, Propionitril, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, symmetr. Tetrachlorkohlenstoff, Pentachloräthan, Transdichloräthylen, Cisdichloräthylen, Trichloräthylen, Tetrachloräthylen, Benzol, Fluorbenzol, Chlorbenzol, Brombenzol, Jodbenzol, Nitrobenzol, Benzylalkohol, Zinnchlorid, Quecksilber* und *Wasser.* Als Regelmäßigkeiten des K-Wertes wurde gefunden: In homologen Reihen sinkt die Größe von K mit steigendem Kohlenstoffgehalt. Bei analogen Chlorverbb. sinkt sie mit steigendem Cl-Gehalt. Isoverbb. haben einen höheren K-Wert als die normalen Isomeren. Geometrisch isomere Verbb. haben verschiedene K-Werte. Besonders hervorzuheben ist das stetige Fallen der K-Werte beim Bzl. u. seinen Halogenderivaten: Je größer das Atomgewicht des eintretenden Halogens ist, desto kleiner wird K. Dieselbe Reihenfolge der K-Werte wie die Halogensubstitutionsprodd. des Benzols haben die Halogene selbst. Beim Kp. und über ihn hinaus werden die Abweichungen vom berechneten K-Wert manchmal erheblich groß. (Ztschr. f. physik. Ch. **85**. 632—38. 25/11. [4/10.] 1913. Breslau. Pharmaz. Inst. d. Univ.) LEIMBACH.

**P. Walden**, *Über das elektrische Leitvermögen in Kohlenwasserstoffen und deren Halogenderivaten, sowie in Estern und Basen als Solvenzien. I.* (Forts. von Bull. Acad. St. Pétersbourg **1913**. 907; vgl. S. 218.) Es folgen die Beststt. der Leitfähigkeit in einer Anzahl von Basen u. Estern als Solvenzien. *Anilin als Solvens. Tetraisoamylammoniumjodid*, $N(C_5H_{11})_4J$, weist ein Minimum der $\lambda_v$-Kurve bei $V = 120$ auf; $N(C_3H_7)_4J$, ein Minimum im Verdünnungsgebiet $V = 80—120$.

*Chinolin als Solvens*, $C_9H_7N$. *Tetraisoamylammoniumjodid*, $N(C_5H_{11})_4J$, weist bei der Verdünnung $V = 30$ eine Umkehr in der Leitfähigkeitskurve auf. *Methylanilin als Solvens.* Für das Salz $N(C_5H_{11})_4J$ liegt das Gebiet des Minimums um $V = 200$ herum. *Essigsäure als Solvens.* $N(C_5H_{11})_4J$, ergibt ein Maximum der Leitfähigkeit bei $V = 120$. *Sulfurylchlorid als Solvens*, $SO_2Cl_2$. Für das Salz $N(C_3H_7)_4J$ liegt im Verdünnungsgebiet $V = 30—60$ ein Wendepunkt der Leitfähigkeitskurve. *Ameisensäureäthylester*, $C_3H_6O_2$, als Solvens. $N(C_5H_{11})J$ zeigt ein Minimum der Leitfähigkeit bei $V = 100$; *Triisoamylaminhydrorhodanid*, $N(C_5H_{11})_3HCNS$, weist geringe zeitliche Veränderungen der $\lambda_v$-Werte auf; die $\lambda_v$-Werte selbst betragen etwa ein Fünfzehntel von den Werten des tetraalkylierten Salzes. *Essigsäuremethylester*, $C_3H_6O_2$; $N(C_5H_{11})_4J$ ergibt ein Minimum bei der Verdünnung um $V = 160$ herum. $N(C_5H_{11})_3HCNS$, die Werte der Leitfähigkeit dieses Salzes sind sehr klein und zeigen einen rapiden Abfall gegenüber dem tetraalkylierten Salz. *Benzoesäuremethylester*, $C_8H_8O_2$, *als Solvens.* Für das Salz $N(C_5H_{11})_4J$ liegt auch hier ein Minimum der Leitfähigkeit bei $V = 200$.

Aus den vorliegenden Messungen läßt sich schließen, daß, beginnend mit Bzl., Toluol und Chlorkohlenstoff, deren DE. 2,2—2,3 beträgt, alle Solvenzien befähigt sind, Salzlsgg. mit meßbarer elektrischer Leitung zu bilden. Alle Lösungsmittel müssen daher als *Ionisierungsmittel* angesehen werden, es hängt die Größe der molekularen Leitfähigkeit jedoch wesentlich ab 1. von der Natur des gewählten Elektrolyten, da vorzugsweise binäre Salze solche stromleitende Lsgg. geben, und 2. von der Konzentration der letzteren, da in diesen schwächsten Ionisierungsmitteln vornehmlich konz. Lsgg. deutliche Leitfähigkeitswerte liefern. Beim Übergang von den erheblichen Konzentrationen der untersuchten Salzlsgg. zu den verdünnteren beobachtet man, je nach dem gewählten Solvens, drei Arten im Verlauf der Leitfähigkeitskurve, wenn mit der Verdünnung $V \leqq 1$ begonnen wird: 1. die molare Leitfähigkeit $\lambda_v$ steigt erst bis zu einem Maximum [gewöhnlich bei $V = 1—2$], um alsdann bei weiterer Verdünnung schnell zu fallen (ein Minimum konnte nichts erreicht werden); 2. die molare Leitfähigkeit erreicht wie in 1. zuerst ein Maximum, fällt dann bis zu einem Minimum, um nachher wieder anzusteigen; dieses Minimum oder der Umkehrpunkt liegt für jedes Solvens bei einer anderen Verdünnung ($\lambda_v$ schwankt zwischen 30—500), 3. die molare Leitfähigkeit weist, von den größten Konzentrationen an, eine kontinuierliche Zunahme auf, läßt also kein Maximum oder Minimum erkennen. Der Verlauf 1. tritt auf in Solvenzien, deren DE. um 2 schwankt; der Verlauf 2. ist realisiert worden in Solvenzien, deren DE. zwischen 4,95 ($CHCl_3$) und 8—9—10 (Methylenchlorid, Äthylbromid, Chinolin) schwankt. Der Verlauf 3. ist charakteristisch für alle Lösungsmittel, deren DE. $>9$ oder 10 ist, u. zwar für ein Salz mit großer Ionisierungstendenz [z. B. $N(R)_4J$]. Wird aber ein anderes binäres Salz, dessen Ionisierungstendenz geringer ist als für das Jodid, z. B. $N(C_3H_7)_3 \cdot HCl$, verwendet, so läßt sich der typische Kurvenverlauf (mit Maximum u. Minimum) auch in Solvenzien mit einer erheblichen DE., d. h. $>9$, realisieren. Bezüglich der Größe der $\lambda_v$-Werte und dem Auftreten der Maxima u. Minima ergibt eine Zusammenstellung, daß 1. in Solvenzien mit nahezu gleicher *innerer Reibung* die molare Leitfähigkeit um so größer ist, je größer die DE. des betreffenden Solvens ist, und 2. in Solvenzien mit nahezu gleicher DE. die Leitfähigkeitswerte um so größer sind, je kleiner die Viscosität des betreffenden Solvens ist, demnach 3. ist auch die molare Leitfähigkeit eine Funktion der DE. $\varepsilon$ u. der *Fluidität* $f = 1/\eta$ ist: $\lambda_v = F(\varepsilon, f)$. Zwischen den guten ionisierenden Medien, deren Verhalten der Vf. als normal bezeichnet, und zwischen den schwachen, so oft als Isolatoren bezeichneten, besteht kein prinzipieller Unterschied. (Bull. Acad. St. Pétersbourg **1913**. 987—96. 1/12. [16/10.] 1913. Riga. Polyt. Inst. Chem. Lab.)

FISCHER.

E. Abel, *Über Katalyse.* Ein Überblick über den gegenwärtigen Stand der katalytischen Forschung. (Ztschr. f. Elektrochem. **19.** 933—51. 1/12. 1913. Vortr. Naturforscherversammlung Wien. [16/10. 1913].) SACKUR.

F. Russ, *Ein Demonstrationsversuch über die Bildung von Aluminiumnitrid.* Aluminiumnitrid kann man leicht auch in größeren Mengen folgendermaßen darstellen: Ein massiver Kohlezylinder wird in fein verteilte Aluminiumbronze eingebettet, die ihrerseits durch einen Mantel aus feuerfestem Material umhüllt ist. Wenn man das Fortschreiten der exothermen Rk. beobachten will, so muß man in diesen Mantel ein Glimmerfenster anbringen. Über die ganze Anordnung wird eine Glocke gestülpt, durch die ein lebhafter Strom von $N_2$ geleitet wird. Durch einen elektrischen Strom wird der Kohlestab auf Rotglut gebracht, dann beginnt die Rk., die sich rasch unter Temperatursteigerung durch die ganze M. fortpflanzt. Will man das erhaltene Prod. möglichst frei von Fremdstoffen haben, so empfiehlt es sich, das System in eine zu evakuierende Glasglocke einzubauen, mit deren Hilfe das Al-Pulver zunächst entlüftet werden kann. Der Fortgang der Rk. kann an der starken Druckänderung beobachtet werden. (Ztschr. f. Elektrochem. **19.** 923—25. 1/12. [30/9.] 1913. Wien. Elektrochem. Lab. der K. K. Staats-Gewerbeschule chem.-techn. Richtung.) SACKUR.

## Anorganische Chemie.

Emile Saillard, *Katalytische Umwandlung von Sulfiten in Sulfate.* (Vgl. LANGE, Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **1912.** 555; C. **1912.** II. 13.) Die Resultate der neuen, hauptsächlich in Hinsicht auf die Verhältnisse in der *Zuckerfabrikation* angestellten Unterss. bestätigen frühere Ergebnisse (Suppl. rose de la Circ. hebd. 27/6. 1909 u. Bull. trim. du Syndicat) insoweit, als durch sie festgestellt wurde, daß gewöhnlicher Rohrzucker und Invertzucker die Umwandlung von Sulfiten in Sulfate verzögern. Die Umwandlung der Sulfite in Sulfate geht langsamer vor sich, wenn der Zuckergehalt der Zuckerlsg. erhöht wird. Der den Zustand erhaltende Einfluß des Zuckers wächst bedeutend, wenn der Zuckergehalt vom Ausgangspunkt 0 ansteigt. Sein weiteres Anwachsen erfolgt in einer weniger stark ansteigenden Kurve, die asymptotisch ausläuft. Hierdurch erklärt sich, weshalb die Sulfurierung von Säften mehr Sulfat zur Entstehung bringt, als die Sulfurierung von Sirupen, vorausgesetzt, daß die Temp. der Sulfurierung die gleiche ist, und daß $SO_2$ aus dem Schwefelofen zur Verwendung gelangt. Ferner ist zu vermuten, daß die Umwandlung schneller erfolgt, wenn die Gase des Schwefelofens weniger schweflige S. enthalten. Sie enthalten dann reichlichere Mengen Sauerstoff, da die Summe ($SO_2 + O$) mit 21 Volumprozent konstant bleibt. Temperaturerhöhung beschleunigt die Umwandlung von Sulfiten in Sulfate, unbeeinflußt vom Zuckergehalt. Wenn neben der Sulfurierung im Betriebe ein Anwärmen zu erfolgen hat, so wird es dementsprechend besser sein, die Sulfurierung vor dem Anwärmen vorzunehmen, wenigstens für den Fall, daß man schweflige S. verwendet, die durch Verbrennung von Schwefel hergestellt ist. Invertzucker hat ungefähr den gleichen reaktionsverzögernden Einfluß, wie Rohrzucker. Stickstoffhaltige Substanzen (Asparagin, Asparaginsäure, Glutaminsäure) und milchsaures Kalium verzögern die Umwandlung der Sulfite in Sulfate. Es gibt also in der Melasse eine große Anzahl von Stoffen, welche die Oxydation der Sulfite verzögern. Die Melasse ist tatsächlich dasjenige Betriebsprod., in welchem die Sulfite die größte Beständigkeit haben. Natriumchlorid hatte unter den angewandten Versuchsbedingungen keinen Einfluß auf die Oxydation der Sulfite. (Ztschr. Ver. Dtsch.

Zuckerind. **1913**. 1035—43. Dezember; Circul. hebdomad. du Synd. des Fabr. de sucre de France 1279; Revue générale de Chimie pure et appl. **16**. 412—14. 28/12. 1913. Paris.) BLOCH.

**Wilhelm Biltz**, *Herrn Fritz Ephraim zur Antwort.* (Vgl. BILTZ, Ztschr. f. physik. Ch. **82**. 688; C. **1913**. I. 2092.) Polemik auf die Abhandlung von EPHRAIM, *Über die Tension von Metallammoniakverbindungen* (Ztschr. f. physik. Ch. **84**. 98; C. **1913**. II. 1028). (Ztschr. f. physik. Ch. **85**. 639—40. 25/11. [27/7.] 1913. Clausthal i. H.) GROSCHUFF.

**A. Gorbow** und **W. Mitkiewicz**, *Über die Verbrennung der Luft im elektrischen Bogen.* Vff. wenden sich gegen die Art der graphischen Darst. der Resultate der Verbrennung von Luft im elektrischen Bogen, wie es SSAPOSHNIKOW, GUDIMA und KUTOWOI in ihrer Abhandlung (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **45**. 1076; C. **1913**. II. 1550) angeben, wo als Ordinaten die erhaltenen Gramme Salpetersäure pro 1 Kilowatt u. Stunde u. als Abszissen die Volumina der den Ofen passierenden Luft pro Stunde aufgetragen werden. Die Fehlerhaftigkeit dieses Verf. folgt daraus, daß die pro Stunde durchgehende Luftmenge als zu verschiedenen Kilowatts gehörig aufgetragen wird. Wichtig sind nicht die absoluten Luftmengen, welche den Ofen in der Zeiteinheit passieren, sondern diejenigen Energiemengen, welche auf ein gegebenes Luftvolumen verwendet werden. Falls die Messungen der oben genannten Vff. entsprechend den Angaben von GORBOW und MITKIEWICZ aufgetragen werden (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **45**. 1109; C. **1913**. II. 1539), so erzielt man auch eine Übereinstimmung mit den Resultaten letzterer Autoren. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **45**. 1693—97. 20/11. [3/10.] 1913. St. Petersburg.) FISCHER.

**R. Rossi**, *Linienserien im Spektrum des Neons.* Vf. hat im Spektrum des *Neons* drei Linienserien festgestellt: zwei Serien von Dupletts mit konstantem Frequenzunterschied im sichtbaren Teil des Spektrums und eine Serie von Einzellinien im Ultraviolett. Die erste Duplettserie wird durch die Formel:

$$1/\lambda = 24\,271{,}9 - \frac{109\,675}{(m + 0{,}979\,78)^2}$$

dargestellt, die zweite durch die Formel:

$$1/\lambda = 24\,273{,}7 - \frac{109\,675}{(m + 0{,}993\,27)^2}.$$

Diese Serien scheinen Nebenserien zu sein; eine zugehörige Hauptserie konnte nicht entdeckt werden. Die Formel der Linienserie im Ultraviolett ist:

$$1/\lambda = 40\,929{,}1 - \frac{109\,675}{(m + 1{,}006\,57)^2}.$$

(Philos. Magazine [6] **26**. 981—84. Dez. [Okt.] 1913. Cambridge. Trinity Coll.) BUGGE.

**Peter Erochin**, *Über die Zeemaneffekte der Wasserstofflinie $H_\alpha$ in schwachen Magnetfeldern.* Die Resultate der Messungen werden in Photogrammen u. Kurven wiedergegeben. (Ann. der Physik [4] **42**. 1054—60. 2/12. [3/4.] 1913. Göttingen. Physik. Inst. d. Univ.) SACKUR.

**Carl Kullgren**, *Über die Hydrolyse einiger anorganischer Salze.* Mittels der Inversionsmethode, aber indem er die Berechnung der ursprünglich anwesenden Menge S. auf den Inversionsverlauf in seinem Anfang gründete, wurde die bei

100 und 85,5° und in verschiedener Konzentration die Hydrolyse bestimmt von: $AlCl_3$, $Al(NO_3)_3$, $Al_2(SO_4)_3$, $HgCl_2$, $CuCl_2$, $Cu(NO_3)_2$, $Pb(NO_3)_2$, $PbCl_2$, $NH_4 \cdot NO_3$, $NH_4Cl$, $Zn(NO_3)_2$, $ZnCl_2$, $ZnSO_4$, $Co(NO_3)_2$, $CoCl_2$, $NiCl_2$, $CdCl_2$, $MnCl_2$, $MgCl_2$. Dabei zeigt sich, daß die Nitrate und Chloride im allgemeinen ein und dieselben Werte liefern. Eine Ausnahme macht das $ZnCl_2$. Die Hydrolyse erfolgt bei den meisten Salzen gemäß der Formel: $RCl_3 + H_2O = ROHCl + HCl$. Bei Metallsalzen mit geringer Hydrolyse ist es ziemlich selten, daß die Hydrolysekonstante eine wirkliche Konstante ist. Bei den Al-Salzen vollzieht sich die Hydrolyse wahrscheinlich zwischen 1 Mol. Salz u. 2 Mol. $H_2O$. Das Verhältnis der Hydrolyse bei 100 und 85,5° ist bei $HgCl_2$ u. $PbCl_2$ von der Verdünnung nahezu unabhängig und beträgt im Mittel 1,33, bezw. 1,49, bei den übrigen Salzen mit kleinen Hydrolysenwerten nimmt es im allgemeinen mit der Verdünnung etwas zu. Das Verhältnis ist im allgemeinen etwas größer als gemäß der Gleichung $\frac{k_b}{k_w} = \frac{v(1-x)}{x^2}$ zu erwarten war. Es zeigt dies, daß die Dissoziationskonstante für die schwache Base im allgemeinen bei Temperaturerhöhung von 85,5° auf 100° abnimmt. Zusatz von Neutralsalzen vermindert den Grad der Hydrolyse. Diese Einw. ist von der Temperatur unabhängig.

Es werden dann noch die Dissoziationskonstanten der Metallhydrate mitgeteilt. (Ztschr. f. physik. Ch. **85**. 466—80. 18/11. [4/8.] 1913. Stockholm. Techn. Hochschule.) LEIMBACH.

**P. B. Davis, H. Hughes** und **Harry C. Jones**, *Leitfähigkeit und Viscosität von Lösungen von Rubidiumsalzen in Gemischen von Aceton und Wasser.* In Fortsetzung früherer Arbeiten von JONES u. seinen Mitarbeitern (vgl. Ztschr. f. physik. Ch. **81**. 68; C. **1913**. I. 9) werden hier die Viscositäten und Leitfähigkeiten von *Rubidiumjodid, Rubidiumbromid, Rubidiumchlorid und Rubidiumnitrat* in verschiedenen Gemischen von Aceton u. Wasser gemessen. Es ergibt sich, daß die Viscosität aller Gemische mit einem höheren Gehalt an Aceton durch Rb-Salz erhöht wird. Die Kurve, welche die Fluiditäten einer Lsg. eines dieser Salze in den verschiedenen Lösungsmitteln darstellt, schneidet die Kurve für die Lösungsmittel in der Nachbarschaft des 50%ig. Aceton-Wassergemisches. Negative Viscositätskoeffizienten waren, wo sie sich fanden, viel niedriger als entsprechende Werte in Wasser oder Glycerin. Die Temperaturkoeffizienten der Fluidität von Aceton-Wassergemischen sind sehr klein und nehmen mit steigender Temp. ab.

Die größten Temperaturkoeffizienten finden sich in dem Gemisch mit 50% Aceton, d. h. die die Temperaturkoeffizienten darstellende Kurve geht bei diesem Punkt durch ein Maximum. Minima in den Leitfähigkeitskurven für Rubidiumsalze entsprechen einem höheren Prozentgehalt an Aceton in den Lösungsmittelgemischen als diejenigen in den Fluiditätskurven, während die beiden Kurven für manche andere Salze parallel sind. Die hierfür gegebene Erklärung ist auf den Löslichkeitsunterschied gegründet. Ein Vergleich der Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit und Fluidität zeigt, daß diese den Erwartungen im Fall eines der Solvatbildung nicht unterliegenden Salzes in einem Gemisch assoziierter Lösungsmittel entsprechen. Es ist nicht ausgeschlossen, daß auch bei den Rb-Salzen Solvatbildung vorliegt. (Ztschr. f. physik. Ch. **85**. 513—52. 25/11. [27/6.] 1913. JOHN HOPKINS Univ. Chem. Lab.) LEIMBACH.

**Arnaud de Gramont**, *Über das Bandenspektrum des Aluminiums und sein Auftreten in den Spektren gewisser Mineralien.* Vf. benutzt in neuerer Zeit mit Vorteil zur *Spektrenerzeugung eine Mischung von Acetylen und Sauerstoff*, die gewöhnlich aus einer Öffnung von nur ein 1 mm Weite ausströmt. Ganz besonders vorteilhaft ist diese Methode bei den Alkalien u. Erdalkalien, dem Gallium, Indium,

Thallium, Mangan, Chrom, Silber, Kupfer, Blei. Mit Fe, Ni u. Co werden linienärmere Spektren erhalten als mit dem Funken oder Bogen, die aber dafür um so besser lesbar sind. Da die Sauerstoffacetylenflamme so heiß ist, daß Iridium und Disthen wie Wachs schmelzen, wurde feines Mineralpulver nach dem Vorschlag HARTLEYS in möglichst aschearmes Filtrierpapier gewickelt und zur Verlängerung der Spektrumsdauer zuvor mit destilliertem W. angefeuchtet. Wo es angängig war, wurden Splitter oder Spaltstücke in die Flamme gehalten. Zu den Messungen wurde ein von HILGER nach den Angaben des Vfs. konstruierter Spektrograph und ein bereits früher beschriebenes Instrument benutzt (Ann. Chim. et Phys. [8] **17.** 437; C. **1909.** II. 1959). Das Aluminium verhält sich spektroskopisch äußerst verschieden je nach der Natur der Verb., in der es auftritt. Metallisches Al, seine Chlorüre, Bromüre, Jodüre, Fluorüre u. Siliciumfluorüre liefern ein gemischtes Spektrum, das im allgemeinen schon hinreichend bekannt ist, aber ein neues, sechstes Band erkennen ließ. Von diesem Spektrum wiesen die Sauerstoffverbb. nur einen Teil (Linien H—K) auf, und die Unters. Al-haltiger Mineralien kompliziert die Frage noch mehr. Fluorreiche Mineralien, wie der Topas u. der Kryolith, zeigen das vollständige Spektrum mit allen 6 Bändern, dagegen weisen viele Al-reiche ($>20\%$) Mineralien keinerlei spektroskopische Rk. auf Al auf. Vf. ging diesen Erscheinungen an vielen Glimmern, schwarzen Turmalinen u. Feldspaten nach und fand, daß bald das Aluminiumspektrum auftrat, bald auch fehlte, jedenfalls mit dem Fluorgehalt in keinerlei Zusammenhang stand. Die Erklärung hierfür glaubt er in der Konstitution, also der Bindung der Aluminiumatome suchen zu dürfen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **157.** 1364—68. [22/12.* 1913.]; **158.** 79. [5/1.* 1914.].)
ETZOLD.

**W. Isbekow**, *Aluminiumbromid als kryoskopisches Lösungsmittel.* Vf. untersuchte nach der Methode von BECKMANN, im hermetisch verschlossenen Gefäß, die Depressionen einer Anzahl Stoffe in $AlBr_3$ *als Lösungsmittel.* Es erweist sich, daß diejenigen Stoffe, wie $AlCl_3$, $AlJ_3$, $CBr_4$, $AsBr_3$ und $S$, welche in $AlBr_3$ nichtleitende Lsgg. geben, ein normales Mol.-Gew. aufweisen. Salze, wie $HgBr_2$, $SbBr_3$, $BiBr_3$, $CdBr_2$, $PBr_3$ und $ZnBr_2$, welche, in $AlBr_3$ gelöst, den elektrischen Strom leiten, erweisen sich als polymerisiert, wobei bei einigen, $HgBr_2$, $SbBr_3$, $BiBr_3$, der *Polymerisationsgrad* mit steigender Konzentration zunimmt. Diese Elektrolyte weisen in $AlBr_3$ als Lösungsmittel eine *anormale Veränderung der molekularen Leitfähigkeit* auf, und die erhaltenen kryoskopischen Daten sprechen für die Hypothese, nach welcher diese Anomalie der Leitfähigkeit dadurch entsteht, daß die mit dem Lösungsmittel gebildeten komplexen Ionen mit steigender Verdünnung zerfallen unter B. einfacher, nichtdissoziierter Molekeln. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **45.** 1792—98. 20/11. 1913; Ztschr. f. anorg. Ch. **84.** 24—30. 18/9. [16/6.] 1913. Kiew. Polyt. Inst. Phys.-Chem. Lab.) FISCHER.

**A. Recoura**, *Über das Chromifluorsilicat. Seine Umwandlungen. Fluorpentaquochromifluorsilicat.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **156.** 1618; C. **1913.** II. 341.) Man erhält das Chromifluorsilicat durch doppelte Umsetzung einer wss. Lsg. von violettem Chromisulfat mit gefälltem Bariumfluorsilicat; nach 1—2-stündigem Schütteln resultiert eine schön violette Lösung, welche das normale Fluorsilicat, $(SiF_4)_3Cr_2F_6$ oder $(SiF_6)_3Cr_2$, enthält. Wird nämlich diese Lsg. sofort nach ihrer Darst. mit KCl behandelt, so gibt sie einen Nd. von $3(SiF_6K_2)$ und eine Lösung, welche 1 Mol. violettes $Cr_2Cl_6$ enthält. Das normale Chromifluorsilicat ist also im Gegensatz zur Ferriverb. existenzfähig, doch läßt es sich durch Konzentrieren der wss. Lsg. nicht in fester Form gewinnen, da die Lsg. sich bereits beim Stehen von selbst im Laufe von 5—10 Tagen unter Abscheidung von $SiO_2$ im Sinne der Gleichung $(SiF_6)_3Cr_2 = SiF_4 + (SiF_6)_2(Cr_2F_2)$ zers. Dunstet man die blaugrün

gewordene, von der abgeschiedenen $SiO_2$ abfiltrierte Lsg. über $H_2SO_4$ ein, so hinterbleibt eine grüne Krystallmasse von der Zus. $(SiF_4)_2Cr_2F_6 \cdot 10H_2O$. In dieser Verb. sind 2 Atome F maskiert u. mit dem Cr zu einem komplexen Ion $(Cr_2F_2Aq)$ vereinigt.

Die grüne Lsg. des neuen Fluorsilicats scheidet auf Zusatz von KCl einen Nd. von 2 Mol. $K_2SiF_6$ ab, während das Filtrat 1 Mol. der Verb. $(Cr_2F_2)Cl_4$ enthält. In dieser Verb. ist das Fluor maskiert. Man kann daher die Verbindung $(SiF_4)_2Cr_2F_6 \cdot 10H_2O$ als das Fluorsilicat eines komplexen Fluorchromions betrachten und ihr die Formel $(SiF_6)_2(Cr_2F_2) \cdot 10H_2O$ oder $SiF_6(CrF \cdot 5H_2O)$ zuerteilen, d. h. sie als das Fluorpentaquochromifluorsilicat auffassen. Letztere Verb. ist im Exsiccator selbst im Vakuum vollkommen beständig, verliert aber an der Luft $SiF_4$ und verwandelt sich schließlich in grünes Chromfluorid, $Cr_2F_6 \cdot 7H_2O$. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 1525—28. [29/12.* 1913.].) DÜSTERBEHN.

**Paul Pascal**, *Komplexe Derivate des Uranylpyrophosphats.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. S. 113.) Nachzutragen ist folgendes: Konstitution der gel. Komplexe. Es handelt sich um die 3 Komplexe $3Na_4P_2O_7 \cdot (UO_2)_2P_2O_7 = (UO_2)_2(P_2O_7)_4Na_{12}$, $2Na_4P_2O_7 \cdot (UO_2)_2P_2O_7 = (UO_2)_2(P_2O_7)_3Na_8$, $Na_4P_2O_7 \cdot (UO_2)_2P_2O_7 = (UO_2)_2(P_2O_7)_2Na_4$. Der mittlere Komplex ist ein normales, komplexes Uranylpyrophosphat u. wie folgt: $[(UO_2)_2(P_2O_7)_3]Na_8$ zu schreiben. Der letztere Komplex verhält sich wie ein schwach dissoziiertes Uranylsalz u. ist als ein Natriumuranyluranylpyrophosphat von der Formel $[(UO_2)_2(P_2O_7)_3](UO_2)(Na_6)$ aufzufassen. Der erstere Komplex endlich dürfte der Formel $[(UO_2)_2(P_2O_7Na)_4]Na_8$ entsprechen. — Beständigkeit der Komplexe. Fällt man eine auf 0° abgekühlte Lsg. des normalen komplexen Natriumuranylpyrophosphats mit der berechneten Menge einer ebenfalls stark abgekühlten $CuSO_4$-Lsg. rasch aus, so erhält man die entsprechende Cu-Verb., $[(UO_2)_2(P_2O_7)_3]Cu_4$, als hellgrünes, in Pyridin völlig l. Pulver, während der in der Wärme erzeugte Nd. in Pyridin nicht mehr völlig l. ist u. unl. Uranylpyrophosphat enthält. Das bei 0° dargestellte Cu-Salz $[(UO_2)(P_2O_7)_3](UO_2)(Cu_3)$ ist in Pyridin ebenfalls völlig l., wenn die Lsg. des Na-Salzes sofort nach ihrer Herst. mit $CuSO_4$ umgesetzt wird, andernfalls wird ein Teil des Urans als unl. Pyrophosphat gefällt. Die Umsetzung des Komplexes $[(UO_2)_2(P_2O_7Na)_4]Na_8$ mit $CuSO_4$ bei 0° bleibt infolge einer teilweisen Dissoziation des ursprünglichen Komplexes unvollständig, und der Nd. besteht aus dem zu erwartenden Cu-Salz, $[(UO_2)_2 \cdot (P_2O_7Na)_4]Cu_4$, gemischt mit Kupfer- und Natriumpyrophosphat. Möglicherweise ist auch ein geringer Teil des komplexen Na durch Cu ersetzt worden.

Isolierung der Komplexe. Die außerordentlich große Löslichkeit der Komplexe macht deren Krystallisation unmöglich. Das Natriumuranyluranylpyrophosphat geht beim Eindunsten der wss. Lösung teilweise in das isomere Salz $UO_2P_2O_7Na_2 \cdot H_2O$ über. Die beiden anderen Komplexe liefern beim Eindampfen ihrer wss. Lsgg. gummiartige, gelbe, hygroskopische Massen, die sich gleich nach ihrer Darst. in W. langsam, aber vollständig wieder lösen. Der bis zur Sirupdicke eingedampfte Komplex $[(UO_2)_2(P_2O_7)_3]Na_8$ geht bei der Behandlung mit Methylalkohol in eine gelbe, körnige, hygroskopische M. über, die im Vakuum über $H_2SO_4$ die Zus. $[(UO_2)_2(P_2O_7)_3Na_8 + 6$ oder $6{,}5H_2O$ annimmt. Dieses Pulver verliert bei 100° noch 2, bezw. 2,5 Mol. W., wird bei 175° wasserfrei und schm. bei lebhafter Rotglut. Es ist übrigens nicht ausgeschlossen, daß die aus ihren Lsgg. gewonnenen Prodd. reversible Gels vorstellen. Der Komplex $[(UO_2)_2(P_2O_7Na)_4]Na_8$ endlich zers. sich, wenn er in wenig W. wieder aufgenommen wird, teilweise unter B. von Natriumpyrophosphat und Uranylpyrophosphat.

Es existieren also 2 Typen von komplexen Uranylpyrophosphaten. Die normalen Uranylpyrophosphate vom Typus $[(UO_2)_2(P_2O_7)_3]M_8$ sind in Form ihrer

Alkalisalze relativ beständig, indessen verwandelt sich das Natriumuranyldoppelsalz, $[(UO_2)_2(P_2O_7)_3](UO_2)(Na_6)$, leicht in das Doppelsalz $UO_2P_2O_7Na_2 \cdot H_2O$. Die Uranylpyrophosphate des zweiten Typus $[(UO_2)_2(P_2O_7Na)_4M_8$ sind in Lsg. stets teilweise dissoziiert im Sinne der Gleichung:

$$[(UO_2)_2(P_2O_7Na)_4]Na_8 \rightleftharpoons [(UO_2)_2(P_2O_7)_3]Na_8 + Na_4P_2O_7.$$

(Bull. Soc. Chim. de France [4] **13**. 1089—1103. 20/12. 1913. Lille. Fak. d. Wiss.)
DÜSTERBEHN.

G. N. Antonow, *Über die Existenz des Uran Y.* Daß FLECK nicht imstande war (vgl. Philos. Magazine [6] **25**. 710; C. **1913**. II. 417), das vom Vf. entdeckte *Uran Y* zu isolieren (vgl. Philos. Magazine [6] **26**. 332; C. **1913**. II. 1029), dürfte darauf zurückzuführen sein, daß im Laufe seiner Reinigungsmethoden die Muttersubstanz des Uran Y entfernt wurde. Neuere Verss. des Vf. bestätigen die früher gefundenen Resultate. Die Aktivität des Uran Y (gemessen an den durchdringendsten Strahlen) beträgt mehr als 2% der Aktivität des Uran X. Dies Verhältnis entspricht der Größenordnung, welche zu erwarten ist, wenn sich die Aktiniumreihe an diesem Punkt abzweigt. (Philos. Magazine [6] **26**. 1058. Dez. 1913. St. Petersburg. Akad. d. Wissenschaften. Chem. Lab.) BUGGE.

E. Rutherford und H. Richardson, *Analyse der γ-Strahlen der Thorium- und Aktiniumprodukte.* (Vgl. Philos. Magazine [6] **26**. 324; C. **1913**. II. 1028.) Die Analyse der bisher untersuchten *γ-Strahlen*typen hat folgende Resultate ergeben:

| Element | At.-Gew. | Absorptionskoeffizient $\mu$ in Al | Massenabsorptionskoeffizient $\mu/d$ in Al |
|---|---|---|---|
| Radium B | 214 | 230, 40, 0,51 $(cm)^{-1}$ | 85, 14,7, 0,188 $(cm)^{-1}$ |
| Radium C | 214 | 0,115 „ | 0,0424 „ |
| Radium D | 210 | 45, 0,99 „ | 16,5, 0,36 „ |
| Radium E | 210 | ähnlich wie Ra D, aber sehr schwach | |
| Mesothorium 2 | 228 | 26, 0,116 $(cm)^{-1}$ | 9,5, 0,031 „ |
| Thorium B | 212 | 160, 32, 0,36 „ | 59, 11,8, 0,13 „ |
| Thorium D | 208 | 0,096 „ | 0,035 „ |
| Radioaktinium | ... | 25, 0,190 „ | 9,2, 0,070 „ |
| Aktinium B | ... | 120, 31, 0,45 „ | 44, 11,4, 0,165 „ |
| Aktinium D | ... | 0,198 „ | 0,073 „ |

Die γ-Strahlen aus radioaktiven Stoffen lassen sich also in 4 Typen einteilen: 1. die weichen Strahlungen der B-Prodd., die von $\mu = 120$ bis $\mu = 230$ variieren; 2. die durchdringenderen Strahlen von $\mu = 26$ bis $\mu = 45$, die wahrscheinlich charakteristischen Strahlungen der L-Reihe entsprechen; 3. ein noch durchdringenderer Typ von B-Prodd. mit $\mu = 0{,}36$ bis $\mu = 0{,}51$; 4. ein sehr durchdringender Typ von $\mu = 0{,}115$ bis $\mu = 0{,}198$, der wahrscheinlich charakteristischen Strahlungen der K-Reihe entspricht. Die Typen 1. und 2. haben ein viel geringeres Durchdringungsvermögen als die X-Strahlen aus einer gewöhnlichen Röntgenröhre

(vgl. allerdings BRAGG, Proc. Royal Soc. London, Serie A, **88**. 428; C. **1913**. II. 2082, und MOSELEY, DARWIN, Philos. Magazine [6] **26**. 210; C. **1913**. II. 927). Typ 4. ist durchdringender als alle bisher in Röntgenröhren erzeugten X-Strahlen. Die ausführliche Diskussion der Versuchsergebnisse im Original entzieht sich auszugsweiser Wiedergabe. (Philos. Magazine [6] **26**. 937—48. Dez. [Okt.] 1913. Manchester. Univ.) BUGGE.

**Ernst Cohen** und **A. L. Th. Moesveld**, *Physikalisch-chemische Studien am Wismut. I. Die Enantiotropie des Wismuts.* Ausführlicher als früher (Chemisch Weekblad **10**. 656; C. **1913**. I. 752) wird hier über die Auffindung der allotropen Modifikation des Bi berichtet. Im Anschluß daran. findet dann eine Reihe in der älteren Literatur niedergelegter Beobachtungen eine ungezwungene Erklärung. Andere Beobachtungen, sowie die Bestimmung einer Anzahl Konstanten müssen nachgeprüft werden. (Ztschr. f. physik. Ch. **85**. 419—31. 18/11. [25/7.] 1913. Utrecht. VAN'T HOFF Lab.) LEIMBACH.

**Ernst Dippel**, *Abhängigkeit der spezifischen Wärme und des Schmelzpunktes gewisser Legierungen von der thermischen Vorgeschichte und ihr Zusammenhang bei Heuslerschen Legierungen mit den magnetischen Eigenschaften.* Einige HEUSLERschen Legierungen zeigen nach langsamem Abkühlen starke Hysteresis, nach raschem Abkühlen jedoch nicht. RICHARZ (Marburger Sitz.-Ber. **1905**. 100) vermutete daher, daß diese Legierungen bei langsamem Abkühlen Molekularaggregate bilden. Demnach konnte man auch erwarten, daß die langsam abgekühlten Legierungen eine kleinere spezifische Wärme zeigen (vgl. RICHTER, S. 217). Der Vf. bringt den experimentellen Beweis hierfür durch Best. der *spezifischen Wärme von Wismut-Blei*-Legierungen u. von HEUSLERschen Legierungen (Mn-Al-Cu). (Ann. der Physik [4] **42**. 889—902. 2/12. [17/7.] 1913. Marburg. Physik. Inst.) SACKUR.

## Organische Chemie.

**A. Koehler**, *Darstellung des Allylalkohols.* Man erhitzt 100 g Glycerin mit 80 g 88%ig. Ameisensäure 1 Stunde auf dem Wasserbade und fraktioniert. Die zwischen 200 u. 260° übergehende Fraktion, welche aus einem Gemisch von Allylalkohol, Allylformiat u. Ameisensäure besteht, wird vorsichtig mit dem Doppelten der der VZ. entsprechenden KOH-Menge versetzt, die Fl. darauf 1 Stunde zum Sieden erhitzt, die obere Schicht nach dem Erkalten abgegossen, durch 4-stünd. Kochen mit der halben Gewichtsmenge $K_2CO_3$ getrocknet und rektifiziert. Ausbeute 32% Allylalkohol neben 25% Glycerin und 55% ca. 25%ig. Ameisensäure. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **13**. 1103—5. 20/12. 1913. Cannes. Lab. v. CHIRIS & JEANCARD.) DÜSTERBEHN.

**Torsten Thunberg**, *Untersuchungen über autoxydable Substanzen und autoxydable Systeme von physiologischem Interesse.* Dritte Mitteilung. *Zur Kenntnis einiger autoxydabler Thioverbindungen.* (Vgl. Skand. Arch. f. Physiol. **24**. 94; C. **1910**. II. 1670.) Im Zusammenhang mit dem Studium der Frage nach der Ursache der Sauerstoffaufnahme der lebenden Zelle wurde die spontane Sauerstoffaufnahme von einfachen Thioverbb., nämlich hauptsächlich von *Thioglykolsäure*, $HO_2C \cdot CH_2 \cdot SH$, dann von *α-Thiomilchsäure* und von *Cystein* (α-Amino-β-thiomilchsäure) untersucht. Die SS. wurden genau neutralisiert, auf 1%ige Lsgg. verd. und 1 Stde. mit Sauerstoff geschüttelt. Das Cystein zeigte die rascheste Sauerstoffaufnahme. Die O-Aufnahme war von einer zunehmenden Rotfärbung und einer

die Färbung des zugesetzten Phenolphthaleins beeinflussenden Alkalitätsänderung begleitet. Hinsichtlich des Temperaturkoeffizienten befindet sich die Sauerstoffaufnahme der Thioglykolsäure in guter Übereinstimmung mit der vitalen Sauerstoffaufnahme; bei der Thiomilchsäure ist der Koeffizient bedeutend größer. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Sauerstoffaufnahme ist annähernd proportional der Quadratwurzel aus dem Sauerstoffpartialdruck; die Thioglykolsäure zeigt ein analoges Verhalten wie innerhalb eines gewissen Gebietes der Oxydationskurve die Zelle; die Oxydationsgeschwindigkeit der Thiomilchsäure ist nicht einmal proportional der Potenz 0,5 der Sauerstoffkonzentration. — Der zeitliche Verlauf der Oxydation wird katalytisch beeinflußt. Geprüft wurde die Wrkg. von Manganchlorür, Eisenchlorid, Kupfersulfat, Nickelsulfat, Kobaltnitrat, Quecksilberchlorid, Silbernitrat, Bleinitrat und Zinksulfat bei Thioglykolsäure und Thiomilchsäure. Hiervon zeigten sich Mangansalze in der stärksten Verdünnung katalytisch beschleunigend ($^1/_{1000000}$ Mol pro l verdoppelt die Oxydationsgeschwindigkeit von Thiomilchsäure und vervierfacht diejenige der Thioglykolsäure), während nach MATHEWS und WALKER (Journ. of Biol. Chem. **6**. 299; C. **1909**. II. 1544) die Oxydationsgeschwindigkeit des Cysteins durch Mn-Salze nicht beeinflußt wird. (Skand. Arch. f. Physiol. **30**. 285—98. 25/11. [1/8.] 1913. Physiol. Inst. Univ. Lund.)
BLOCH.

K. Hopfgartner, *Die elektrische Leitfähigkeit von Lösungen einiger Acetate in Essigsäure.* Fortsetzung von Monatshefte f. Chemie **33**. 123; C. **1912**. I. 1700. Die spezifische und die äquivalente Leitfähigkeit der Lsgg. von *Rubidium-*, *Silber-*, *Beryllium-*, *Calcium-* und *Bariumacetat* in wasserfreier Essigsäure wurden bei 18°, 25°, 30° und 40° bestimmt, und zwar beim 1. Salz im Konzentrationsbereich von $v = 60$ bis $v = 0{,}552$, beim 2. wegen der sehr geringen Löslichkeit nur bei $v = 462$ und $v = 281$, beim Be-Salz wegen des sehr schlechten Leitvermögens nur für $v = 16{,}53$ und $v = 8{,}72$, beim Ca-Salz wegen geringer Löslichkeit im Bereich von $v = 440$ bis $v = 47{,}6$, beim Ba-Salz zwischen $v = 587$ bis $v = 0{,}466$. Bei den Salzen, die Messungen in ausgedehnteren Konzentrationsbereichen gestatteten, zeigt das Äquivalentleitvermögen wieder wie beim K-, Na- und Li-Acetat ein Minimum und ein Maximum. Den Minimalwert besitzt beim Rubidiumacetat eine Lsg. von der Konzentration $^1/_{80}$-n., beim Ba-Acetat eine $^1/_{15}$-n. Lsg. Der Höchstwert liegt bei beiden Salzen bei Konzentrationen, die nur wenig über der normalen liegen. Zwischen den angegebenen Grenzen liegt das Konzentrationsgebiet, wo die Äquivalentleitfähigkeit mit steigender Verdünnung abnimmt.

In der Gruppe der Alkali- und der Erdalkalimetalle steigt die Leitfähigkeit gleichkonz. Lsgg. der Acetate in Essigsäure mit dem At.-Gew. des Kations. Die Anomalie des Äquivalentleitvermögens, gemessen durch den Unterschied zwischen dessen Höchst- und Mindestwert, nimmt bei den Alkalien ebenfalls mit dem At.-Gew. des Kations zu. — Bei Rubidium- und Bariumacetat zeigt der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit ein Minimum bei der Konzentration des Maximums der Leitfähigkeit, wie dies auch bei K-, Na- und Li-Acetat der Fall ist. — Rubidiumacetat ist zerfließlich, ll. in Eg. unter Wärmeentw. — Eine bei Zimmertemp. gesättigte Lsg. in Eg. ist ca. $^1/_{300}$-n. bei Ag-Acetat, ca. $^1/_{10}$-n. bei Be-Acetat (das sich durch Krystallisation aus Eg. gut reinigen läßt), ca. $^1/_{50}$-n. bei Ca-Acetat. (Monatshefte f. Chemie **34**. 1313—26. 3/11. [23/5.*] 1913. Innsbruck. Chem. Lab. d. Univ.)
HÖHN.

A. P. N. Franchimont, *Beitrag zur Kenntnis der Amide.* Das Sulfoisobuttersäurediamid reagiert bis gegen 300° weder mit Carbonylchlorid, noch mit Oxalylchlorid. *Isobutyramid* und *Oxalylchlorid*, in Bzl. zusammengebracht, verbinden sich, entgegen dem Befunde BORNWATERS (vgl. Koninkl. Akad. van Wetensch.

Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **22**. 190; C. **1913**. II. 1739), nicht zu einer Carbonyl-, sondern zu einer Oxalylverb., dem *Oxalylbisisobutyrylamid*, $C_3H_7CO \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot COC_3H_7$; Krystalle (aus A.); F. 160°; wl. in k. W. und Ä. Der größere Teil des Isobutyramids wird aber infolge einer wasserabspaltenden Wrkg. des Oxalylchlorids in Isobutyronitril verwandelt. — *Isobutyrylmethylamid*, $C_3H_7CO \cdot NHCH_3$; aus Isobutyrylchlorid und Methylamin in äth. Lsg. bei tiefer Temp.; $Kp._{17}$ 110°; F. 20°; $D.^{16}$ 0,9089; bestätigt die früher aufgestellte Regel, daß Methylamide niedriger schm. als Amide. — *Äthansulfosäureamid*; Nadeln (aus Bzl.); dicke Prismen (aus Ä. oder Essigester oder Aceton); liefert bei der Behandlung mit Oxalylchlorid u. Bzl. *Oxalylbisäthansulfonamid*, $C_2H_5SO_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot SO_2C_2H_5$; Krystalle (aus W. oder A.); F. 224°; reagiert in Lsg. sauer; spaltet beim Kochen mit W. Oxalsäure ab. — *Äthansulfosäuremethylamid*, F. 3—7°; schm. ebenfalls niedriger als das Amid; geht beim Kochen mit Oxalylchlorid und Bzl. über in *Oxalylbisäthansulfonmethylamid*, $C_2H_5SO_2 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot SO_2C_2H_5$; dicke Krystalle (aus Bzl.); F. 144°; ll. in Chlf., zers. sich erst beim Kochen mit wss. Alkali. — Kurz berührt wird die Einw. von absol. Salpetersäure auf Äthansulfosäureamid und Isobutyrylamid, welche hierbei NO entwickeln. Sulfoisobuttersäurediamid zeigt sich nicht als Diamid, da es unverändert wiedergewonnen wurde. (Kon. Amst. Proceedings **16**. 376—79. 27/11. [27/9.*] 1913.) BLOCH.

**L. Vauvel**, *Inversion von Saccharose durch Wasser in Gegenwart von Schimmel.* Exakte Verss. ergaben den Beweis, daß Schimmelkulturen in wss. Zuckerlsgg. mehr oder minder schnell eine Inversion von Zuckerlsgg. bewirkten unter gleichzeitiger B. von Milchsäure. (Ann. des Falsifications **6**. 661—63. Dez. 1913. Reims. Städt. Unters.-Amt.) GRIMME.

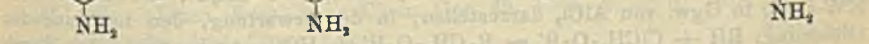
**Norman Campbell**, *Der elektrische Widerstand von Gemischen von Xylol mit Alkohol.* (Vgl. Philos. Magazine [6] **23**. 668; C. **1912**. I. 1992.) Vf. macht weitere Angaben über die Herst. und Messung von Widerständen aus *Xylol* und *Alkohol* in Glaszellen. Der Widerstand der beschriebenen Xylol-Alkoholzellen liegt zwischen $10^{12}$ und $10^{8}$ Ohm. Die spezifische Leitfähigkeit ändert sich sehr mit der Zus. des Gemisches. Die Änderung erfolgt um so rapider, je kleiner $y$, das Verhältnis des Gewichtes des Alkohols zum Gewicht des Gemisches, ist. Stets ist die Leitfähigkeit des Gemisches kleiner als die additiv berechnete. Eine besondere Reinigung des Alkohols hat keine Vorteile; käuflicher absol. A. genügt. Zwischen 0 und 30° läßt sich die Beziehung zwischen Leitfähigkeit und Temp. durch eine Formel von der Form: $\gamma = \gamma_0 (1 + at + bt^2)$ wiedergeben. Für Gemische, bei denen das Verhältnis Alkohol : Gemisch $< 0{,}25$ ist, sind $b$ und $a$ negativ; $b/a$ ist annähernd $= 0{,}008$. Sein Maximum hat der Temperaturkoeffizient für ein Gemisch, bei dem $y = 0{,}12$ ist. Da der Koeffizient des Alkohols positiv, der des Gemisches negativ ist, müßte es ein Gemisch geben, für das er gleich Null ist. Annähernd entspricht dieser Forderung ein Gemisch, für das $y = 0{,}6$ ist; dieses Gemisch hat aber eine so große Leitfähigkeit, daß es für Widerstände von mehr als $10^9$ Ohm nicht in Betracht kommt. Weitere tabellarische Angaben im Original. (Philos. Magazine [6] **26**. 1044—53. Dez. [Okt.] 1913. Leeds Univ.) BUGGE.

**F. Graziani**, *Einfluß der Halogene auf die Phototropie bei den Hydrazonen.* (Gazz. chim. ital. **43**. II. 536—45. 18/11. 1913. Turin. Chem.-organ. Lab. d. Polytechnikums. — C. **1910**. II. 1212; **1913**. II. 496.) CZENSNY.

**Frédéric Reverdin und Raphael Meldola**, *Konstitution der Trinitro-p-aminophenole und der Trinitro-p-anisidine.* Das *Trinitroacetylaminophenol* vom F. 178

bis 179° (MELDOLA, Journ. Chem. Soc. London **89**. 1935; C. **1907**. I. 715), das *Trinitroaminophenol* vom Zersetzungspunkt 145° (MELDOLA, HAY, Journ. Chem. Soc. London **95**. 1380; C. **1909**. II. 1051), das *Trinitro-p-anisidin* vom F. 138 bis 139°, und sein bei 194° schm. *Acetylderivat* (MELDOLA, KUNTZEN, Journ. Chem. Soc. London **97**. 444; C. **1910**. I. 1602) sind bisher als 2,3,5-Trinitroverbb. aufgefaßt worden; in dem *Trinitro-p-anisidin* vom F. 127—128° (REVERDIN, Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] **27**. 383; **29**. 476; C. **1909**. I. 1809; **1910**. II. 303) und seinem bei 242° schm. *Acetylderivat* werden den Nitrogruppen die Stellungen 2,3,6 zugeschrieben. Die Vff. beweisen nun, daß entgegen dieser bisherigen Auffassung in dem Trinitroacetylaminophenol vom F. 178—179° und den anderen als 2,3,5-Trinitroverbb. formulierten Körpern 2,3,6-Trinitroderivate u. in dem Trinitro-p-anisidin vom F. 127—128° u. seinem Acetylderivat 2,3,5-Trinitroverbb. vorliegen. Das den beiden zuletzt genannten Verbb. entsprechende *2,3,5-Trinitroacetylaminophenol* läßt sich unter gewissen Vorsichtsmaßregeln beim Nitrieren des 3,5-Dinitromono- oder -diacetylaminophenols erhalten. Die große Beweglichkeit der Nitrogruppe in Stellung 3 der 2,3,6-Derivate ist dadurch bedingt, daß diese Gruppe sich zu einer der anderen $NO_2$-Gruppe in o-Stellung und zu der dritten in p-Stellung befindet. Die Beweglichkeit einer $NO_2$-Gruppe in der 2,3,5-Reihe ist durch die große Leichtigkeit bewiesen, mit der das 2,3,5-Trinitro-p-anisidin mit Basen reagiert.

Konstitution des Trinitro-p-anisidins vom F. 127° (I.). Beim Erhitzen des Trinitro-p-anisidins mit 30%ig. HCl auf 150° entsteht ein Gemisch von phenolartigen und nichtphenolartigen Verbb., aus dem sich keine definierbaren Körper isolieren lassen. Läßt man auf das Trinitroanisidin in konz. $H_2SO_4$ bei —5° $NaNO_2$ einwirken und erwärmt das Reaktionsprod. mit A. auf dem Wasserbade, so erhält man neben einem Öl, das wahrscheinlich einen Methyläther des Trinitrophenols darstellt, zwei Verbb., die die gleiche Zus. $C_7H_6O_6N_2$ aufweisen und *Monomethyläther des Dinitrodioxybenzols* sind. Von diesen beiden Verbb. krystallisiert die in h. W. weniger l. aus Bzl. in gelben Nadeln vom F. 181°, die zweite in W. sl. lösliche auf Zusatz in HCl zur wss. Lsg. in gelben Nadeln vom F. 114°. — Beim Kochen des Trinitroanisidins mit Na-Acetat in alkoh. Lsg. erhält man den *1-Monomethyläther des 3,5-Dinitro-4-amino-1,2-dioxybenzols* (II.), dessen Konstitution durch die Überführung in 4,6-Dinitroguajacol (III.) sichergestellt ist. Nadeln mit grünem Metallreflex, F. 163—164°. — $Ba(C_7H_5O_6N_3)_2 + 2H_2O$. Braune Nadeln. — *Diacetylderivat*, $C_{11}H_{11}O_8N_3$. Blaßgelbe Nadeln, F. 134°. — *4,6-Dinitroguajacol* (III.). Durch




Diazotieren des eben beschriebenen Methyläthers und nachfolgende Behandlung mit A. Blaßgelbe Nadeln. F. 122°. Gibt beim Erhitzen mit HCl im Rohr auf 145—150° das von NIETZKI u. MOLL beschriebene 3,5-Dinitrobrenzcatechin. Durch Methylierung des Ag-Salzes mittels $CH_3J$ entsteht das von BLANKSMA beschriebene 3,5-Dinitroveratrol. — Aus dieser Reaktionsfolge ergibt sich die Konstitution des Trinitro-p-anisidins vom F. 127° als 2,3,5-Trinitroverb. — $Ba(C_7H_5O_6N_3)_2 + 4H_2O$. Gelbbraune Nadeln. — *3,5-Dinitro-2,4-diaminoanisol*, $C_7H_8O_5N_4$. Aus dem 2,3,5-Trinitro-p-anisidin und alkoh. $NH_3$. Gibt bei der Diazotierung und nachfolgenden Behandlung mit A. das 3,5-Dinitro-1-methoxybenzol. — *Diacetylderivat*, $C_{11}H_{12}O_7N_4$. Weiße Nadeln aus Nitrobenzol oder A., schm. oberhalb 260°. — Das früher beschriebene *3,5-Dinitro-2-methylamino-4-aminoanisol* gibt bei der Eliminierung der

Aminogruppe das von GRIMAUX und LEFÈVRE beschriebene 3,5-Dinitro-2-methylaminoanisol. — *3,5-Dinitro-4-amino-1-methoxy-2-phenoxybenzol*, $C_{13}H_{11}O_6N_3$. Aus 2,3,5-Trinitroanisidin und Phenol auf dem Wasserbade. Rote, prismatische Nadeln aus A., F. 178—179°; rotorange, prismatische Krystalle aus Bzl.

Konstitution des Trinitroaminophenols (IV.) und des zugehörigen Trinitro-p-anisidins vom F. 138—139°. Das Trinitroaminophenol vom F. 145° (Zers.) gibt, wie bereits früher gezeigt worden ist, bei der Eliminierung der Aminogruppe ein bei 119—120° schm. Trinitrophenol, das als das 2,3,5-Trinitrophenol angesprochen wurde. Eine erneute Unters. hat aber ergeben, daß es mit dem *2,3,6-Trinitrophenol* von HENRIQUES identisch ist, und demnach auch das Trinitroaminophenol vom F. 145° (Zers.) und die derselben Reihe angehörigen Verbb. als 2,3,6-Trinitroderivat aufzufassen sind. — Das 2,3,6-Trinitrophenol läßt sich nach dem Verf. von HENRIQUES nur in wenig befriedigender Ausbeute gewinnen, da die Herst. der erforderlichen 2,3-Dinitro- und 2,5-Dinitrophenole durch Nitrieren von m-Nitrophenol Schwierigkeiten bereitet. Man erhält es, wenn man das früher beschriebene 2,3-Dinitro-p-aminophenol durch Diazotieren und nachfolgende Behandlung mit A. in das 2,3-Dinitrophenol überführt u. lezteres nach den Angaben von HENRIQUES nitriert.

Die bei der Nitrierung des 3,5-Dinitro-p-acetylaminophenols beobachtete B. von 3,5,6-Trinitro-p-acetylaminophenol ist auf die Anwesenheit von 3-Nitro-p-acetylaminophenol zurückzuführen. Für die Darst. von 3,5-Dinitroacetylaminophenol aus Diacetyl-p-aminophenol muß eine Salpetersäure stärkster Konzentration Verwendung finden, da sonst eine gewisse Menge Mononitroderivat entsteht, das bei der weiteren Nitrierung mit $H_2SO_4 + HNO_3$ das 2,3,6-Trinitroacetylaminophenol liefert. — Das *2,3,5-Trinitro-p-acetylaminophenol*, $C_8H_8O_8N_4$, erhält man, wenn man rauchende $HNO_3$ und konz. $H_2SO_4$ bei 0° auf das 3,5-Dinitrodiacetyl-p-aminophenol einwirken läßt, das man zweckmäßig durch energische Nitrierung von Dibenzoylaminophenol, Verseifung des erhaltenen Prod. und nachfolgende Acetylierung des 3,5-Dinitroderivats darstellt. Gelbe Lamellen aus Eg., F. 191—195° (Zers.), sll. in A. u. Eg.; zl. in sd. W., anscheinend unter Verseifung; l. in Soda. Durch Methylierung des Ag-Salzes und nachfolgende Verseifung des Reaktionsprod. wird das 2,3,5-Trinitro-p-anisidin erhalten. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **88**. 785—99; Bull. Soc. Chim. de France [4] **13**. 981—92. [18/9. 1913.]; Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] **36**. 443 bis 457. 15/11. 1013. London. City and Guilds of London Technical Coll. Finsbury. Genf. Org.-chem. Lab. d. Univ.) SCHMIDT.

**Marcel Sommelet**, *Über eine Methode zur Synthese des Benzylchlorids und seiner Homologen.* (Vgl. S. 28.) Es wurde zunächst versucht, die Homologen des Benzylchlorids durch Einw. der Chlormethyläther, $R \cdot O \cdot CH_2Cl$, auf die Benzol-KW-stoffe in Ggw. von $AlCl_3$ darzustellen, in der Erwartung, den im Sinne der Gleichung: $RH + ClCH_2 \cdot O \cdot R' = R \cdot CH_2 \cdot O \cdot R' + HCl$ entstehenden Äther durch Halogenwasserstoff leicht in das Chlorid verwandeln zu können. Die Rk. verlief indessen nur unterhalb 0° regelmäßig, war aber auch in diesem Falle von einer Nebenrk.: $C_6H_6 + C_3H_7 \cdot O \cdot CH_2Cl = C_6H_5 \cdot CH_2Cl + C_3H_7OH$ begleitet. — *Benzylpropyläther*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_3H_7$, Kp. 195—198°; Ausbeute 30%. — Wurde jedoch das $AlCl_3$ durch $SnCl_4$ ersetzt, so verlief die Rk. ausschließlich in folgendem Sinne: $CH_3 \cdot C_6H_5 + CH_3 \cdot O \cdot CH_2Cl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2Cl + CH_3OH$; Ausbeute 30—35%. Man verd. das Gemisch von KW-stoff und Chlormethyläther mit dem 2—3-fachen Volumen $CS_2$ oder $CCl_4$, kühlt auf —10° ab, läßt $^1/_4$ Mol. $SnCl_4$ zutropfen u. zers. das Reaktionsprod. nach 30 Min. durch Eiswasser.

Bzl. liefert hierbei *Benzylchlorid*, Toluol *p-Xylylchlorid*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2Cl$. Aus den Xylolen erhält man die entsprechenden Chlormethylderivate. *Chlormethyl-*

*o-xylol*, Fl., Kp.$_{24}$ 116—117°, geht beim Erhitzen mit Kaliumacetat in essigsaurer Lsg. in das Acetat, Kp.$_{26}$ 146—148°, über, welches bei der Verseifung den *Dimethyl-3,4-benzylalkohol-1*, Nadeln, F. 62,5—63,5°, liefert. *Chlormethyl-m-xylol*, Kp.$_{20}$ 110°; Acetat, Kp.$_{50}$ 157°; *Dimethyl-2,4-benzylalkohol-1*, Kp.$_{44}$ 151—152°, krystallisierbar; Phenylurethan, F. 78—79°. *Chlormethyl-p-xylol*, Fl., Kp.$_{28}$ 120—121°; Acetat, Kp.$_{28}$ 138—141°; *Dimethyl-2,5-benzylalkohol-1*, Fl., Kp.$_{37}$ 142—143°, Phenylurethan, F. 86°. — In gleicher Weise reagiert der Chlormethyläther auf Mesitylen, Isopropylbenzol, p-Cymol etc. (C. r. d. l'Acad. des sciences **157**. 1443—45. [22/12.* 1913.].) DÜSTERBEHN.

**Enrico Rimini**, *Neue Untersuchungen über das Santenon.* I. Mitteilung. (Gazz. chim. ital. **43**. II. 522—31. 18/11. 1913. Pavia. Chem.-pharm. und Toxikol. Inst. d. Univ. — C. **1913**. II. 1390.) CZENSNY.

**M. Lehmann**, *Über Patschoulyöl.* Diesjährige *Patschoulyöle* weichen in ihren Eigenschaften von den früher festgestellten Konstanten ab. Die Ursache hierfür ist in ungewöhnlichen Witterungsverhältnissen während des Wachstums und der Aufbereitung des Krautes zu suchen. Für diesjährige Patschoulyöle sind folgende Konstanten aufgestellt worden: D. 0,95—0,97, Drehung —40 bis —59°, Brechungsexponent 1,504—1,515, Verseifungszahl 4—18, nach dem Acetylieren 35—80, l. zunächst in gleichen Vol. 90%ig. A.; nach Zusatz von mehr als 2—5 Vol. darf sich die Lsg. trüben, muß aber mit der sechsfachen Menge wieder klar sein. (Chem.-Ztg. **37**. 1589. 24/12. 1913. Chem. Lab. von FRANZ FRITZSCHE & Co. Hamburg.) JUNG.

**B. Menschutkin**, *Untersuchung einiger binärer Systeme, welche Benzoylchlorid und einige organische Stoffe enthalten.* Fortsetzend seine Unterss. über *binäre, organische Systeme* (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **44**. 1939; C. **1913**. I. 805 u. früher) wird nunmehr geprüft, ob *Benzoylchlorid* analog wie $SbCl_3$ und $SbBr_3$ mit *Benzol, Paraxylol, Mesitylen, Chlorbenzol, Nitrobenzol, Diphenyl und Diphenylmethan Verbb. bildet.* Es zeigte sich jedoch, daß Benzoylchlorid mit keinem der genannten Stoffe eine Verb. zu bilden imstande ist. Alle untersuchten Systeme besitzen gleiche Schmelzdiagramme, welche aus zwei Ästen bestehen, die sich im eutektischen Punkt schneiden. 1. *System Benzoylchlorid-Benzol.* Eutektikum bei —26,8° und 36,4% $C_6H_6$; 2. *System Benzoylchlorid-p-Xylol.* Eutektikum bei —18,5° u. 32,8% $C_6H_4(CH_3)_2$; 3. System *Benzoylchlorid-Mesitylen 1,3,5-$C_6H_3(CH_3)_3$.* Eutektikum bei —70° u. 80% Mesitylen; 4. *System Benzoylchlorid-Chlorbenzol.* Eutektikum bei —54,2° u. 80,7% Chlorbenzol; 5. *System Benzoylchlorid-Nitrobenzol.* Eutektikum bei —20,5° u. 50% $C_6H_5NO_2$; 6. *System Benzoylchlorid-Diphenyl.* Eutektikum bei —8° u. 18,2% $C_6H_5 \cdot C_6H_5$; 7. *System Benzoylchlorid-Diphenylmethan.* Eutektikum bei —15° und 83,3% $(C_6H_5)_2CH_2$. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **45**. 1701—9. 20/10. 1913. St. Petersburg. Polytechn. Inst. Chem. Lab.) FISCHER.

**B. Menschutkin**, *Über den Einfluß der Substituenten auf die Umsetzung des Benzols und dessen Derivaten mit Benzoylchlorid in Gegenwart von Antimontrichlorid.* (Vgl. vorsteh. Ref.) Von den aromatischen KW-stoffen reagieren mit merklicher Geschwindigkeit mit *Benzoylchlorid* unter Entw. von HCl und B. des entsprechenden Ketons, bei 154—155° nur das *Mesitylen.* Die Rk. verläuft entsprechend:

$$C_6H_3(CH_3)_3 + C_6H_5COCl = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3)_3 + HCl$$

bimolekular. Bei Ggw. von $SbCl_5$ verläuft diese Rk. zwischen Benzoylchlorid und aromatischen KW-stoffen analog der FRIEDEL-KRAFFTschen bei Ggw. von $AlCl_3$, welche zu aromatischen Ketonen führt. Vf. ist bemüht, den Mechanismus dieser

Rk. aufzuklären. Aus den bisherigen Unterss. des Vf. hat sich ergeben, daß 1. bei Abwesenheit des anorganischen Salzes ($SbCl_3$) diese Rk. bei 155° nur äußerst langsam verläuft. Bei derselben Temp. bei Ggw. von $SbCl_3$ verläuft diese Rk. mit meßbarer Geschwindigkeit u. mit guten Ausbeuten an aromatischen Ketonen. Die einzelnen Phasen dieser Rk. sind die folgenden: zuerst bildet $SbCl_3$ mit dem KW-stoff eine Verb., auf dieselbe wirkt dann das Benzoylchlorid ein, wobei die Verb. des betreffenden Ketons mit $SbCl_3$ gebildet wird, welche nur die Hälfte des $SbCl_3$ bindet und sich bei der Versuchstemp. zersetzt; das sich ausscheidende $SbCl_3$ reagiert mit weiteren Mengen KW-stoff usw. Nunmehr werden die Geschwindigkeitsmessungen obiger Rk. mitgeteilt. Dieselben wurden in der Weise ausgeführt, daß in ein U-Rohr, dessen einer Schenkel weit, der andere schmal war, die äquivalenten Mengen von $SbCl_3$, des betreffenden KW-stoffes u. Benzoylchlorid hereingebracht wurden, u. nachdem das U-Rohr die Temp. 155° angenommen hat, wurde durch den schmalen Schenkel trockene, mit dem entsprechenden KW-stoff gesättigte Luft geleitet und die mit dem Luftstrom übergehende HCl durch Auffangen in KOH und Titration ermittelt. Die Rk. verläuft bis zu Ende u. ist bimolekular.

Wird 1 Tl. *Benzol* mit einem Tl. *Benzoylchlorid* und 2 Tl. $SbCl_3$ in Rk. gebracht, so verläuft dieselbe ziemlich langsam (nach $2^1/_2$ Stdn. ist 76,4% umgesetzt); wendet man 1 Tl. $SbCl_3$ an, so erfolgt die Rk. noch langsamer (die Konstante ist gleich 0,000054 statt 0,000227). Die Reaktionsgeschwindigkeit ist um so größer, je größer das Mol.-Gew. des betreffenden KW-stoffes ist. Bei Verwendung der *monosubstituierten Bzl.-Derivate* $C_6H_5 \cdot CH_3$; $C_6H_5 \cdot C_2H_5$; $C_6H_5 \cdot C_3H_7$; $C_6H_5 \cdot C_5H_{11}$ steigt derselbe bei $C_6H_5C_6H_{11}$ bis auf 0,0052, ist somit 23 mal größer als bei Bzl. Noch schneller erfolgt die Rk. mit disubstituierten Bzl.-Derivaten, den drei isomeren Xylolen, $C_6H_4(CH_3)_2$ u. Cymol. Die o-, m-, p-Isomerie äußert sich dahin, daß nur p-Xylol eine Geschwindigkeit der Rk. ergibt, welche mit derjenigen des Äthylbenzols übereinstimmt, die o- und m-Isomeren ergeben eine größere Konstante. Die größte Reaktionsgeschwindigkeit besitzen die Trisubstitutionsprodd. des Bzl. *Mesitylen* und *Pseudocumol* [1,3,5-$C_6H_3(CH_3)_3$ und 1,2,4-$C_6H_3(CH_3)_3$]. Mit Pseudocumol verläuft die Rk. 4,4 mal schneller als mit o-Xylol, u. 6,7 mal schneller als mit p-Xylol. Mit Mesitylen erfolgt die Rk. so schnell, daß bei Verwendung von 2 Tln. $SbCl_3$ und 155° 98% schon in 4 Min. umgesetzt sind. Für Mesitylen, Äthylbenzol, o- und m-Xylol ist die Reaktionsgeschwindigkeit auch bei Temp. von 125°, 105° u. 84° bestimmt worden. Gleichfalls schnell verläuft die Rk. mit *Diphenyl*, *Diphenylmethan* und *Triphenylmethan* ($K$ = 0,0035, 0,0175 und 0,0030). Bei diesen Stoffen tritt Verharzung der Rk.-Prodd. ein, so daß die betreffenden Ketone nicht isoliert werden konnten. Mit halogensubstituierten Bzl.-Derivaten verläuft die Rk. äußerst träge, und die Geschwindigkeit ist für *Chlorbenzol* 10 mal und für *Brombenzol* 50 mal kleiner als für reines Bzl. Desgleichen äußerst langsam verläuft die Rk. mit Nitrobenzol, wo dieselbe 50 mal langsamer als mit Bzl. verläuft. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **45**. 1710—39. 20/11. 1913. St. Petersburg. Polytechn. Inst. Chem. Lab.) FISCHER.

**Paul Sabatier** und **M. Murat**, *Beitrag zur Kenntnis des Benzhydrols; Darstellung des symmetrischen Tetraphenyläthans.* Die Darst. des Benzhydrols aus Benzaldehyd oder Äthylformiat und $C_6H_5MgBr$ ist ohne praktische Bedeutung, denn die Ausbeute an Benzhydrol übersteigt keine 3%. Dagegen entsteht bei diesen Rkk. als Hauptprod. symm. Tetraphenyläthan neben Benzophenon u. etwas Diphenylmethan. Das *symm. Tetraphenyläthan*, $(C_6H_5)_2CH \cdot CH(C_6H_5)_2$, F. 211°, fast unl. in A., krystallisiert aus Chlf. in prächtigen Prismen, aus Bzl. in Nadeln mit 1 Mol. Krystallbenzol, die an der Luft unter Verlust ihres Bzl. verwittern, in einem mit Bzl. gesättigten Luftstrom aber das Mol. Krystallbenzol wieder aufnehmen.

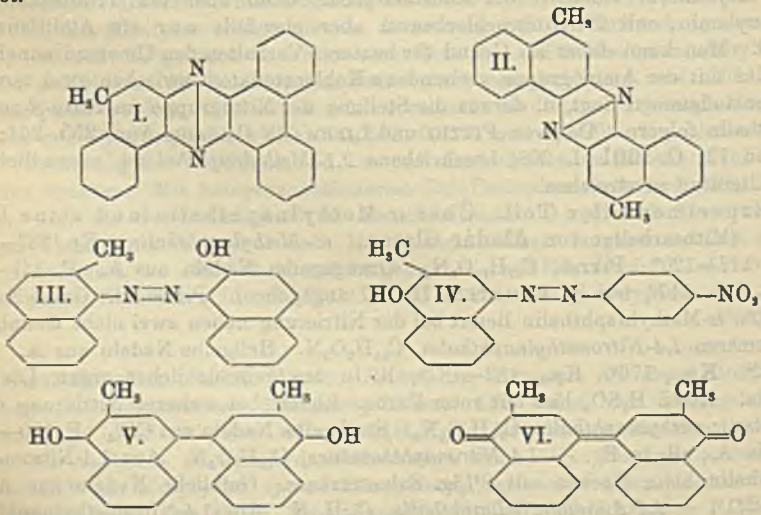
— In Ggw. von sehr aktivem Ni wird das Tetraphenyläthan durch H bei 230 bis 240° in Diphenylmethan gespalten, welches zum Teil zu Dicyclohexylmethan hydriert wird.

Wird Benzhydrol bei 350° über reduziertes Cu geleitet, so liefert es W., Benzophenon und Tetraphenyläthan. Verwendet man Thorerde als Dehydratationsmittel, so erhält man bei 420° W., Diphenylmethan, Benzophenon u. Tetraphenyläthan. Leitet man dagegen ein Gemisch von Benzhydrol und Holzgeist, bezw. A. (vgl. SCHMIDLIN und BANUS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**. 3188; C. **1913**. I. 107) über Thorerde bei 420°, so bildet sich im ersteren Falle reines *Diphenylmethan* neben gasförmigen Prodd., im letzteren Falle neben W. u. Acetaldehyd ein Gemisch von Diphenylmethan mit etwas Benzophenon und Tetraphenyläthan. Die primären Alkohole, in erster Linie der Methylalkohol, können demnach in Ggw. von wasserentziehenden Katalysatoren als hydrierende und O entziehende Mittel dienen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **157**. 1496—1500. [29/12.* 1913.].) DÜSTERBEHN.

**Rudolf Lesser**, *Über die Methylnaphthaline.* Die *Methylnaphthaline* sind bisher mit Rücksicht auf ihre schwierige Isolierung nur wenig untersucht, u. über die Konstitution der daraus dargestellten Verbb. ist noch nichts bekannt. [Die Angaben einer kürzlich erschienenen Arbeit von SCHWARZ (Diss. München 1913) sind fast ausnahmslos falsch.] Da die Methylnaphthaline jetzt technisch dargestellt werden, hat Vf. deren nähere Unters. unternommen. *α-Methylnaphthalin* liefert bei der Nitrierung *1,4-Nitromethylnaphthalin* neben zwei noch nicht aufgeklärten Isomeren, die sich nicht voneinander trennen ließen. Bei weiterer Nitrierung entsteht sogleich ein *Trinitromethylnaphthalin*. *β-Methylnaphthalin* liefert bei der Nitrierung *1-Nitro-2-methylnaphthalin*, das bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure ein *1-Amino-2-methyl-4-chlornaphthalin* ergibt. Letztere Base, ebenso wie das durch Reduktion mit Eisen u. Essigsäure entstehende *1-Amino-2-methylnaphthalin* liefern mit 2,4-Dinitrochlorbenzol u. Pikrylchlorid merkwürdigerweise nur Additionsprodd. Es wurde daher zum Vergleich *vic-Xylidin* untersucht und gefunden, daß dasselbe mit Pikrylchlorid zunächst ein Additionsprod., dann aber ein Trinitrodimethyldiphenylamin, mit 2,4-Dinitrochlorbenzol aber ebenfalls nur ein Additionsprod. liefert. Man kann daher als Grund für letzteres Verhalten den Umstand annehmen, daß das mit der Aminogruppe verbundene Kohlenstoffatom zwischen zwei tertiären Kohlenstoffatomen liegt, u. daraus die Stellung der Nitrogruppe im Nitro-β-methylnaphthalin folgern. Das von FITTIG und LIEBMANN (LIEBIGS Ann. **255**. 264; **314**. 14 und 72; C. **1901**. I. 308) beschriebene *2,1-Methylnaphthol* ist vermutlich aus der Literatur zu streichen.

Experimenteller Teil. Über α-Methylnaphthalin und seine Derivate. (Mitbearbeitet von **Aladár Glaser**.) *α-Methylnaphthalin.* Kp. 237—241°. $Kp._{18}$ 117—120°. Pikrat, $C_{17}H_{13}O_7N_3$. Orangegelbe Nadeln aus A. F. 141—142° (nicht 116—117°, wie im BEILSTEIN II. 217 angegeben). Pikramid. Gelbe Nadeln. F. 176°. α-Methylnaphthalin liefert bei der Nitrierung neben zwei nicht trennbaren, fl. Isomeren *1,4-Nitromethylnaphthalin*, $C_{11}H_9O_2N$. Hellgelbe Nadeln aus A. F. 71 bis 72°. $Kp._{12}$ 176°. $Kp._{18}$ 182—183°; ll. in den gebräuchlichen organ. Lösungsmitteln. Konz. $H_2SO_4$ löst mit roter Farbe. Liefert bei weiterer Nitrierung direkt *Trinitro-α-methylnaphthalin*, $C_{11}H_7O_6N_3$. Strohgelbe Nadeln aus $CCl_4$. F. 180—181°; swl. in A., zll. in Eg. — *1,4-Nitronaphthoesäure*, $C_{11}H_7O_4N$. Aus 1,4-Nitromethylnaphthalin beim Kochen mit 8%ig. Salpetersäure. Gelbliche Nadeln aus A. F. 220—221°. — *1,4-Aminomethylnaphthalin*, $C_{11}H_{11}N$. Aus 1,4-Nitromethylnaphthalin mit Zinnchlorür und Salzsäure. Lange, farblose, zu Rosetten vereinigte Nadeln aus PAe. F. 51—52°. Färbt sich mit Eisenchlorid erst grün, dann blau. — $C_{11}H_{11}N, HCl$. Farblose, mkr. Nadeln. F. 233—234°; ll. in A., schwerer in W. —

$(C_{11}H_{11}N)_2H_2SO_4$. Farblose Blättchen aus W. oder A.; zwl. in W. — *Acetylverb.*, $C_{13}H_{13}ON$. Farblose Nadeln aus A. F. 166—167°; zwl. in A. — *Benzoylverb.*, $C_{18}H_{15}ON$. Farblose, mkr. Nadeln aus Eg. F. 238—239°. — *1-Methyl-2,4-dinitrophenyl-4-naphthylamin*, $C_{17}H_{13}O_4N_3 = (CH_3)^4C_{10}H_6 \cdot [NH \cdot C_6H_3(NO_2)_2^{2,4}]^1$. Aus 1,4-Aminomethylnaphthalin und 2,4-Dinitrochlorbenzol. Mkr., gelbe Nadeln aus Eg. F. 176—177°; wl. in A. — *1-Methyl-2,4,6-trinitrophenyl-4-naphthylamin*, $C_{17}H_{12}O_6N_4 = (CH_3)^4C_{10}H_6 \cdot [NH \cdot C_6H_2(NO_2)_3^{2,4,6}]^1$. Aus 1,4-Aminomethylnaphthalin und Pikrylchlorid. Scharlachrote Prismen aus Eg. F. 237—238°; swl. in A. Dunkelrot l. in alkoh. Alkali. — *1,4-Methylnaphthylphthalimid*, $C_{19}H_{13}O_2N = C_{10}H_6[N(CO)_2C_6H_4]^1 \cdot (CH_3)^4$. Aus 1,4-Aminomethylnaphthalin und Phthalsäureanhydrid. Farblose, mkr. Nadeln aus Eg. F. 233—234°; swl. in W., wl. in A. — *1,4-Methylnaphthol*, $C_{11}H_{10}O$. Aus 1,4-Aminomethylnaphthalin durch Diazotierung. Farblose, zu Rosetten vereinigte Nadeln aus Bzn. F. 84—85°; l. in W., ll. in den gebräuchlichen organ. Lösungsmitteln. — *1,4-Methylbenzoylnaphthol*, $C_{18}H_{14}O_2$. Wasserhelle Prismen aus Ä. F. 81—82°; ll. in den gebräuchlichen organ. Lösungsmitteln. — *p-Benzolsulfosäure-3-azo-4-amino-1-methylnaphthalin*, $C_{17}H_{15}O_3N_3S = C_{10}H_5(CH_3)^1(NH_2)^4[N{=}N \cdot C_6H_4(SO_3H)^4]^3$. Aus 1,4-Aminomethylnaphthalin und diazotierter Sulfanilsäure. Tiefviolette, metallglänzende Blättchen. — $C_{17}H_{14}O_3N_3SNa$. Nadeln aus verd. A. — *3,4-Diamino-1-methylnaphthalin*, $C_{11}H_{12}N_2$. Aus vorstehender Azoverb. mit Zinnchlorür und Salzsäure. Farblose, zu Rosetten vereinigte Nadeln aus Lg. F. 91 bis 92°. $Kp._{14}$ 187—195°; ll. in den meisten Lösungsmitteln. — *Diacetylverb.*, $C_{15}H_{16}O_2N_2$. Farblose, zu Büscheln vereinigte Prismen aus A.; ll. in Eg. Die vorstehende Diaminoverb. liefert mit Phenanthrenchinon und Eg. *Phenanthro-1-methyl-3,4-naphthalin*, $C_{25}H_{16}N_2$ (I.). Lange, gelbe Nadeln aus Anilin; zwl. in $CCl_4$, wl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. F. 341—342°. Sublimiert über 330°. Blau l. in konz. $H_2SO_4$, beim Verdünnen Lila bis Rot. Als Nebenprod. bei der vorher beschriebenen Darst. des 3,4-Diamino-1-methylnaphthalins entsteht *1,1-Dimethyl-3,4,3',4'-naphthazin*, $C_{22}H_{16}N_2$ (II.). Goldgelbe Nadeln aus $CCl_4$. F. 305 bis 306°. Sublimiert schon vorher. Blau l. in konz. $H_2SO_4$, beim Verdünnen lila bis rot.



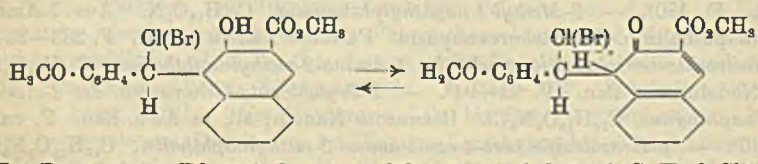

Über β-Methylnaphthalin und seine Derivate. (Mitbearbeitet von Géza Aczél.) *β-Methylnaphthalin.* Blätter aus PAe. F. 32—33°. — Pikrat. F. 115—116°. — *Pikramid.* Lange, gelbe Nadeln. F. 145°. Liefert bei der Nitrierung

*1-Nitro-2-methylnaphthazin*, $C_{11}H_9O_2N$. Gelbe Nadeln aus A. F. 81°. Kp.$_{16}$ 185 bis 186°. Liefert bei weiterer Nitrierung ein *Dinitro-β-methylnaphthalin*, $C_{11}H_8O_4N_2$. Gelbliche Nadeln aus absol. A. F. 209°. — *Brom-1-nitro-2-methylnaphthalin*, $C_{11}H_8O_2NBr$. Aus der 1-Nitroverb. mit Brom. Schwach gefärbte Nadeln aus PAe. F. 94°. 1-Nitro-2-methylnaphthalin liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure *4-Chlor-1-amino-2-methylnaphthalin*, $C_{11}H_{10}NCl$. Farblose Nadeln aus PAe. F. 65°. Färbt sich an der Luft rasch grau. — $C_{11}H_{10}NCl, HCl$. Farblose Nadeln; wl. in W., ll. in A. Färbt sich über 200° dunkel, ohne zu schmelzen. — $(C_{11}H_{10}NCl)_2H_2SO_4$. Farblose Nadeln; wl. in W., ll. in A. — *Acetylverb.*, $C_{13}H_{12}ONCl$. Farblose Nadeln aus Toluol. F. 206°; ll. in A., wl. in Bzl. — *Benzoylverbindung*, $C_{18}H_{14}ONCl$. Farblose Nadeln aus Toluol. F. 236—237°. — *4-Chlor-2-methyl-1-naphthylphthalimid*, $C_{19}H_{12}O_2NCl = C_{10}H_5[N(CO)_2C_6H_4]^1(CH_3)^2(Cl)^4$. Aus Chloraminomethylnaphthalin und Phthalsäureanhydrid. Farblose Nadeln aus A. F. 171°. — *2,4-Dinitrochlorbenzoladditionsprodukt des 4-Chlor-1-amino-2-methylnaphthalins*, $C_{17}H_{13}O_4N_3Cl_2$. Rote Nadeln aus A. F. 78°. — *Pikrylchloridadditionsprodukt des 4-Chlor-1-amino-2-methylnaphthalins*, $C_{17}H_{12}O_6N_4Cl_2$. Braunrote Nadeln aus Bzn. F. 119°. — *1-Amino-2-methylnaphthalin*, $C_{11}H_{11}N$. Aus 1-Nitro-2-methylnaphthalin mit Eisen und Essigsäure. Farblose Nadeln aus PAe. F. 32°. Färbt sich an der Luft rötlich. — $C_{11}H_{11}N, HCl$. Farblose Nadeln. Zers. sich über 230°; wl. in W., ll. in A. — $(C_{11}H_{11}N)_2H_2SO_4$. Farblose Nadeln. — *Acetylverb.*, $C_{13}H_{13}ON$. Farblose Nadeln aus Bzl. F. 188°. — *Benzoylverb.*, $C_{18}H_{15}ON$. Farblose Blättchen aus Toluol. F. 180°. — *2-Methyl-1-naphthylphthalimid*, $C_{19}H_{13}O_2N$. Aus 1-Amino-2-methylnaphthalin u. Phthalsäureanhydrid. Farblose Nadeln aus A. F. 233—234°. — *2,4-Dinitrochlorbenzoladditionsverb. des 1-Amino-2-methylnaphthalins*, $C_{17}H_{14}O_4N_3Cl$. Rote Nadeln aus Bzn. F. 93—94°. — *Pikrylchloridadditionsverb. des 1-Amino-2-methylnaphthalins*, $C_{17}H_{13}O_6N_4Cl$. Braunrote Nadeln; zll. in A. u. Bzn. F. ca. 129 bis 130°. — *p-Benzolsulfosäure-4-azo-1-amino-2-methylnaphthalin*, $C_{17}H_{15}O_3N_3S = C_{10}H_5(NH_2)^1(CH_3)^2(N:NC_6H_4\cdot SO_3H)^4$. Aus 1-Amino-2-methylnaphthalin und diazotierter Sulfanilsäure. Rote, grünschimmernde Nadeln; unl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Violett l. in konz., carminrot in rauchender $H_2SO_4$. — Na-Salz. Gelbe Nadeln. — Ba-Salz. Rote Nadeln. — Pb-Salz. Violette Nadeln. — Cu-Salz. Violette Nadeln. — Ag-Salz. Braunrote Nadeln. — *2-Oxy-1,1'-azo-2'-methylnaphthalin*, $C_{21}H_{16}ON_2$ (III.). Aus 1-Amino-2-methylnaphthalin durch Diazotieren und Kuppeln mit β-Naphthol. Braunrote, grüngoldig schimmernde Krystalle aus A. + $CCl_4$. Rotes Pulver. F. 162—163°. Blauviolett l. in konz., carminrot in rauchender $H_2SO_4$, unl. in k. Natronlauge. — *2-Methyl-1-naphthol*, $C_{11}H_{10}O$. Aus 1-Amino-2-methylnaphthalin durch Diazotierung in einer $CO_2$-Atmosphäre. Farblose Nadeln aus PAe. F. 61°. Färbt sich an der Luft rasch rötlich; ll. in den meisten organ. Lösungsmitteln. Konz. $H_2SO_4$ löst grün, beim Verdünnen rosa. — *p-Nitrobenzol-4-azo-2-methyl-1-naphthol*, $C_{17}H_{13}O_3N_3$ (IV.). Aus 2-Methyl-1-naphthol und diazotiertem p-Nitranilin. Ziegelrote, mkr. Nadeln. F. 267—268°. Blauviolett l. in konz., rotviolett in rauchender Schwefelsäure. Gibt mit alkoh. KOH. Blaufärbung. — *2,2'-Dimethyl-4,4'-dinaphthol-1,1'* (*2,2'-Dimethyl-4,4'-dinaphtho-1,1'-hydrochinon*), $C_{22}H_{16}O_2$ (V.). Bei der Darst. des 2-Methyl-1-naphthols als Nebenprod. Tafeln aus Bzn. F. gegen 235° unter Dunkelfärbung. Grün l. in konz. $H_2SO_4$. Die alkal. Lsg. gibt mit Ferricyankalium einen roten Nd. — *Acetylverb.*, $C_{26}H_{22}O_4$. Farblose Tafeln aus Bzn. F. 235—236°. Grün l. in konz. $H_2SO_4$. — *2,2'-Dimethyl-1,1'-dinaphthon*, $C_{22}H_{16}O_2$ (VI.). Aus 2-Methyl-1-naphthol oder aus 2,2'-Dimethyl-4,4'-dinaphthol-1,1' durch Oxydation mit Eg. u. Chromsäure. Rote, grünlich schimmernde Stäbchen. Zers. sich von ca. 250° ab. Intensiv rot l. in A. und Eg. Geht durch Reduktion leicht wieder in das Dinaphthol über.

Anhang. Über die Verbindungen der Xylidine mit 2,4-Dinitro-

chlorbenzol oder Pikrylchlorid. Im Gegensatz zu den anderen Xylidinen liefert *vic-Xylidin* mit 2,4-Dinitrochlorbenzol nur ein *Additionsprod.*, $C_{14}H_{14}O_4N_3Cl$. Orangerote Nadeln aus Bzn. oder Methylalkohol. F. 25°. Aus den anderen Xylidinen entstanden folgende Substitutionsprodd.: *2,4-Dinitro-3',4'-dimethyldiphenylamin*, $C_{14}H_{13}O_4N_3$. Aus 4-Amino-o-xylol. Orangegelbe Nadeln aus Bzn. F. 141°. — *2,4-Dinitro-2',4'-dimethyldiphenylamin*, $C_{14}H_{13}O_4N_3$. Aus 4-Amino-m-xylol. Gelbe Nadeln aus A. F. 156°. — *2,4-Dinitro-2',5'-dimethyldiphenylamin*, $C_{14}H_{13}O_4N_3$. Aus 4-Amino-p-xylol. Orangerote Nadeln aus A. F. 150°. Mit Pikrylchlorid liefert vic-Xylidin zunächst ein *Additionsprod.* $C_{14}H_{13}O_6N_4Cl$. Rote Nadeln aus Methylalkohol. Lagert sich beim Liegen oder längerem Kochen in das schon bekannte gelbe *Pikryl-1,3,2-xylidin* vom F. 212° um. (LIEBIGS Ann. **402**. 1—51. 12/12. [17/12.] 1913. Charlottenburg. Techn.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) POSNER.

**Fritz Weishut**, *Über die Kondensation von Anisaldehyd mit 2,3-Oxynaphthoesäuremethylester.* Auf Veranlassung von GOLDSCHMIEDT hat Vf. die Kondensationsprodd. des *2,3-Oxynaphthoesäuremethylesters* mit Anisaldehyd und Halogenwasserstoffen dargestellt und untersucht, wie weit in diesem Fall durch Einführung der Methoxylgruppe die Beweglichkeit des Halogens erhöht wird. Die Kondensations- sowie die aus ihnen mit W., Alkoholen u. Aminen entstehenden Derivate reagieren wie die von ROSLAV (S. 378) und REBEK (S. 381) dargestellten analogen Verbb. tautomer im Sinne der Formeln:




Zur Darst. von *1-Chloranisyl-2-oxynaphthoesäuremethylester-3*, $C_{20}H_{17}O_4Cl$, sättigt man eine Lsg. von 20 g 2,3-Oxynaphthoesäuremethylester in 30 g Anisaldehyd und 30 g Ä. mit trockenem HCl u. läßt 2—3 Tage im Eisschrank stehen; Reinausbeute 40—60% der Theorie. Gelbe, mkr., längliche Prismen mit aufgesetzten Pyramiden, F. 171—173° (alle FF. unkorr.), ll. in Chlf., Bzl., zll. in Aceton und Essigester, wl. in Ä. u. Lg. Gibt mit konz. $H_2SO_4$ in sehr empfindlicher Rk. eine intensiv blaue Lsg., die sich mit W. entfärbt u. trübt und auch durch Eg. und A. entfärbt wird; mit wenig $H_2SO_4$ entsteht unter Entw. von HCl ein indigofarbiger Stoff. Die Lsg. in konz. $H_2SO_4$ wird mit konz. $HNO_3$ über Rot smaragdgrün, während konz. $HNO_3$ allein durch die Verb. hellblau gefärbt wird. Eine 10%ige Lsg. von $H_2SO_4$ in Eg. färbt sich blau, in der Wärme intensiver, beim Abkühlen rotgelb mit grüner Fluorescenz, 70%ige Perchlorsäure färbt intensiv violett, $SnCl_4$ färbt die Lsg. in Bzl. blau, geschm. Phenol färbt hellblau. Die rotviolette Färbung von Silbersulfat durch die w. Lsg. in Bzl. verschwindet beim Abkühlen u. erscheint beim Erwärmen wieder. Die Farbenrkk. mit Silbersulfat und Phenol treten nur bei den beiden halogenhaltigen Kondensationsprodd. auf. $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lsg. schwach grün, beim Stehen intensiver; beim Erwärmen verschwindet die Färbung und kehrt beim Abkühlen wieder zurück, beim Verdünnen mit W. entfärbt u. trübt sich die Lsg. — *1-Bromanisyl-2-oxynaphthoesäuremethylester-3*, $C_{20}H_{17}O_4Br$, wird analog der Chlorverb., nur in der 2—3-fachen Menge Ä., dargestellt; Ausbeute 30—50% der Theorie. Aus absol. Bzl. der Chlorverb. gleichende Krystalle, aus absol. $CS_2$ stärker gelbe, mkr., längliche Prismen, F. 162—164°; zeigt dieselben Löslichkeitsverhältnisse und Farbenrkk. wie die Chlorverb., nur färbt $H_2SO_4$ in Eg. in der Kälte rosenrot.

*1-Anisaldi-2-oxynaphthoesäuremethylester-3*, $C_{32}H_{26}O_7 = H_3CO \cdot C_6H_4 \cdot CH[C_{10}H_5 \cdot (OH)(CO_2CH_3)]_2$, wurde bei einem Vers. zur Kondensation in methylalkoh. Lsg. (3 g

Oxynaphthoesäuremethylester, 3 g Anisaldehyd, 35 g absol. $CH_3OH$) mit HBr als Nebenprod. erhalten; Ausbeute 0,3 g. Hellgelbe, mkr. Krystalle (aus Bzl.-$CH_3OH$), F. 213—215°, ll. in Bzl., wl. in Ä., Lg. und $CH_3OH$. $H_2SO_4$ in Eg. färbt erst bei Siedehitze blau, 70%ige Perchlorsäure beim Erwärmen; gegen die übrigen färbenden Reagenzien verhält sich die Verb. mit Ausnahme der sehr schwachen Eisenchloridreaktion wie das chlorhaltige Kondensationsprod.; die Färbung mit konz. $HNO_3$ ist kaum wahrnehmbar. — Die halogenhaltigen Kondensationsprodd. setzen sich sehr leicht mit W., $CH_3OH$ und Aminen um, bei vollständiger Lsg. der reagierenden Stoffe schon in der Kälte. Eine Lsg. des chlorhaltigen Kondensationsprod. in Aceton scheidet bei Zusatz von Silbernitratlsg. sofort AgCl aus. Bei den Umsetzungen mit W. und Aminen machen rote, unbeständige Färbungen die B. von Zwischenprodd. wahrscheinlich. Mit W. tauschen die in Aceton gelösten Verbb. in der Kälte das Halogen gegen OH aus, während in der Wärme 1 Mol. $H_2O$ mit 2 Mol. Kondensationsprod. unter B. eines Äthers reagiert. — *1-Oxyanisyl-2-oxynaphthoesäuremethylester-3*, $C_{20}H_{18}O_5 = H_3CO \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH)[C_{10}H_5(OH)(CO_2CH_3)]$, Ausbeute 0,4 g aus 2 g Chloranisyloxynaphthoesäuremethylester; hellgelbe Krystalle, u. Mk. längliche Blättchen (aus Aceton u. W.), F. 129—130°, ll. in Bzl., Chlf. und h. Essigester, wl. in Ä. und Lg. Gibt in A. mit $FeCl_3$ eine intensiv grüne Lsg., die sich mit W. trübt und entfärbt; die übrigen Farbenreaktionen, mit Ausnahme der mit Phenol u. Silbersulfat eintretenden, entsprechen denen des Chlorkörpers. — Beim Schütteln der Lsgg. von Chlorbenzyl-, Chloranisyl- und Bromanisyloxynaphthoesäuremethylester mit W. bei Zimmertemp. halten sich nach 5 Min. 1,9%, bezw. 48,0 und 93,0%, nach 30 Min. 3,3, bezw. 79,7 und 99,6% des Halogens umgesetzt. — 3½-stdg. Kochen von 2 g Chloranisyloxynaphthoesäuremethylester mit 40 ccm Aceton und 2 ccm W. führt zur B. von *Di-1-anisyldi-2-oxynaphthoe-3-säuremethylesteräther*, $C_{40}H_{34}O_9 = (H_3CO \cdot C_6H_4) \cdot CH[C_{10}H_5(OH)(CO_2CH_3)] \cdot O \cdot CH(C_6H_4 \cdot OCH_3)[C_{10}H_5(OH)(CO_2CH_3)]$, Ausbeute 0,6 g. Derbe, gelbe, mkr., schnell verwitternde Prismen (aus Bzl.) mit Krystallbenzol, F. 202—204° (benzolfrei), ll. in Chlf., Bzl., h. Essigester und Aceton, wl. in Lg., Ä., A. und $CH_3OH$. Die Farbenreaktionen entsprechen dann der Chlorverb., nur die Eisenchloridreaktion ist bedeutend schwächer.

*1-Oxymethylanisyl-2-oxynaphthoesäuremethylester-3*, $C_{21}H_{20}O_5 = (H_3CO \cdot C_6H_4) \cdot CH(OCH_3)[C_{10}H_5(OH)(CO_2CH_3)]$, aus Chloranisyloxynaphthoesäuremethylester mit sd. $CH_3OH$ (2 Stdn.) in nahezu quantitativer Ausbeute; hellgelbe, mkr. Tafeln (aus Bzl. + $CH_3OH$), F. 176—177°, ll. in Chlf., Bzl., h. Essigester, wl. in Aceton, Lg., A. Farbenreaktionen wie beim Chlorkörper. — *Di-1-anisyl-2-oxynaphthoe-3-säuremethylesterimin*, $C_{40}H_{35}O_8N = (H_3CO \cdot C_6H_4) \cdot CH[C_{10}H_5(OH)(CO_2CH_3)] \cdot NH \cdot CH(C_6H_4 \cdot OCH_3)[C_{10}H_5(OH)(CO_2CH_3)]$, aus der Chlorverb. in Bzl. beim Sättigen mit trockenem $NH_3$; gelb, u. Mk. krystallinisch (aus Chlf.-$CH_3OH$), F. 145—148°. Färbt sich mit konz. $H_2SO_4$ schwach rotviolett, ähnlich mit konz. $HNO_3$; $H_2SO_4$ in w. Eg. gibt eine rote, w. 70%ige Perchlorsäure eine violette Färbung, $SnCl_4$ färbt die Lsg. in Bzl. schwach blaugrün. Die stark grünviolette Färbung der alkoh. Lsg. mit $FeCl_3$ wird mit W. grünviolett fluorescierend, nach einiger Zeit trüb. — *Sym. Di-1-anisyl-2-oxynaphthoe-3-säuremethylestercarbamid*, $C_{41}H_{36}O_9N_2 = (H_3CO \cdot C_6H_4) \cdot CH[C_{10}H_5 \cdot (OH)(CO_2CH_3)] \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH(C_6H_4 \cdot OCH_3)[C_{10}H_5(OH)(CO_2CH_3)]$, aus 4 g Chloranisyloxynaphthoesäuremethylester mit ca. 2 Mol. Harnstoff in sd., über $CaCl_2$ dest. Aceton (5 Stdn.); Reinausbeute 0,4 g. Fast weißes, mikrokrystallinisches Pulver (aus Essigester-Bzl.), F. 187—189°, ll. in k. Chlf., h. Aceton und Bzl., wl. in k. u. h. Lg., Ä., A. und $CH_3OH$. Die Farbenreaktionen sind denen der Chlorverb. sehr ähnlich, doch färbt Perchlorsäure erst rot, nach einiger Zeit violett, und das Grün der Eisenchloridreaktion ist intensiver. Das HCl-Salz ist l. in Chlf., durch Lg. fällbar.

Eine Lsg. von 2 g Bromanisyloxynaphthoesäuremethylester in Bzl. gibt mit ca. 3 Mol. Anilin *1-Anilinoanisyl-2-oxynaphthoesäuremethylester-3*, $C_{26}H_{23}O_4N$ = $(H_3CO \cdot C_6H_4) \cdot CH(NH \cdot C_6H_5)[C_{10}H_5(OH)(CO_2CH_3)]$, Reinausbeute 1,5 g. Schwach grünlichgelbes, mikrokrystallinisches Pulver (aus Toluol), F. 191—192°, ll. in Bzl., Chlf., Essigester, h. Aceton, wl. in Ä., Lg. und $CH_3OH$. Die Farbenrkk. entsprechen denen der Chlorverb. — $C_{26}H_{23}O_4N \cdot HCl$, aus der Lsg. in Chlf. mit trockenem HCl; weißes, mikrokrystallinisches Pulver, F. 155° unter starker Zers. — *1-Aminoazobenzolanisyl-2-oxynaphthoesäuremethylester-3*, $C_{32}H_{27}O_4N_3$ = $(H_3CO \cdot C_6H_4) \cdot CH(NH \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_6H_5)[C_{10}H_5(OH)(CO_2CH_3)]$, aus 3 g Chlorverb. mit 2 Mol. p-Aminoazobenzol in sd. Bzl. (5 Stdn.); Reinausbeute 2,5 g. Orange, mkr. Nädelchen (aus Bzl.-Lg.), F. 194—195°, ll. in k. Chlf., h. Essigester, Aceton, Bzl., wl. in Ä., A. u. $CH_3OH$. Gibt mit $H_2SO_4$ eine violette, mit $FeCl_3$ eine braunrote Färbung. — *1-Benzylaminoanisyl-2-oxynaphthoesäuremethylester-3*, $C_{27}H_{25}O_4N$ = $(H_3CO \cdot C_6H_4) \cdot CH(NH \cdot C_6H_5)[C_{10}H_5(OH)(CO_2CH_3)]$, aus 4 g Chloranisyloxynaphthoesäuremethylester in Bzl. mit ca. $2^1/_2$ Mol. Benzylamin bei kurzem Kochen; Rohausbeute 2 g. Schwach hellgelb, mikrokrystallinisch (aus h. Bzl. + Lg.), F. 107—108°, ll. in Bzl., Chlf., wl. in Ä., Lg., $CH_3OH$. $H_2SO_4$ färbt beim Erwärmen blau, mit konz. $HNO_3$ über Violett und Rotgelb, $H_2SO_4$ in Eg. beim Kochen schwach blau, h. Perchlorsäure schwach violett, k. $HNO_3$ gar nicht, $SnCl_4$ färbt die Lsg. in Bzl. gelb. Die grüne Färbung der alkoh. Lsg. mit $FeCl_3$ wird bald rotstichig violett, beim Verdünnen mit Wasser wieder grün. — *1-Piperidinoanisyl-2-oxynaphthoesäuremethylester-3*, $C_{25}H_{27}O_4N$ = $(H_3CO \cdot C_6H_4) \cdot CH(NC_5H_{10})[C_{10}H_5(OH)(CO_2CH_3)]$, aus 4 g Chlorverb. mit ca. 2 Mol. Piperidin in sd. Bzl. (3 Stdn.); Reinausbeute 3 g. Schwach gelbe, mkr., längliche Tafeln (aus h. Bzl. + Lg.), F. 166—167°, zll. in Bzl. und Essigester, ll. in Aceton und Chlf., wl. in Lg., Ä., A. und $CH_3OH$. Gibt mit konz. $H_2SO_4$ selbst beim Kochen, sowie mit $SnCl_4$ in Bzl. nur eine gelbe, mit $HClO_4$ und $HNO_3$ keine Färbung; die mit $FeCl_3$ in A. entstehende, intensiv violette Lsg. wird durch W. nicht getrübt. — Die als Anzeichen für das Auftreten einer Carboniumvalenz anzusehenden Farbenrkk. mit konz. $H_2SO_4$ oder $SnCl_4$ treten nach obigem bei jenen Verbb. nur schwach oder gar nicht auf, die in A. mit $FeCl_3$ die stärksten u. gegen W. unempfindlichsten Färbungen geben; das Auftreten einer Carboniumvalenz an dem zum Naphthalinkern $\alpha$-ständigen Kohlenstoffatom scheint also im Naphthalinkern von einer Verschiebung des Keto-Enolgleichgewichts gegen die Ketoform hier begleitet zu sein.

$^3/_4$-stdg. Kochen einer methylalkoh. Lsg. von 1-Oxyanisyl-2-oxynaphthoesäuremethylester-3 ergibt reine 1-Methoxyverb.; die Hydroxylgruppe wird also durch w. $CH_3OH$ ohne jeden Säurezusatz veräthert. Ferner wird der in Bzl. gelöste sym. Di-1-anisyldi-2-oxynaphthoesäuremethylesteräther beim Einleiten von HCl aufgespalten unter B. des 1-Chloranisyl-2-oxynaphthoesäuremethylesters-3, der auch aus der Methoxylverb. in Bzl. mit HCl entsteht. Eine partielle Umsetzung des Methoxyderivats erfolgt schon durch 24-stdg. Stehen mit konz. HCl. — Bei $9^1/_2$-stg. Kochen des Anilinderivats in wenig Bzl. mit $CH_3OH$ wurden 63% desselben zum Methoxylderivat umgesetzt. (Monatshefte f. Chemie **34**. 1547—65. 3/11. [5/6.*] 1913. Wien. II. Chem. Univ.-Lab.) HÖHN.

Josef Seib, *Kondensation von 2,3-Dioxynaphthoesäuremethylester mit p- und m-Nitrobenzaldehyd.* (Vgl. vorstehendes Ref.) Es sollten der Einfluß der Nitrogruppe in o-, m- oder p-Stellung auf die Labilität des $\alpha$-ständigen Chlor- oder Bromatoms in den bei den Kondensationen zu erwartenden Verbb., ferner die Umsetzungen der Halogene untersucht werden. — *1-p-Nitrochlorbenzyl-2-oxynaphthoesäuremethylester-3*, $C_{19}H_{14}O_5NCl$ = L (auch die weiter unten beschriebenen Verbb. sind Gleichgewichte der Enol- und Ketoformen), entsteht durch Sättigen einer Lsg.

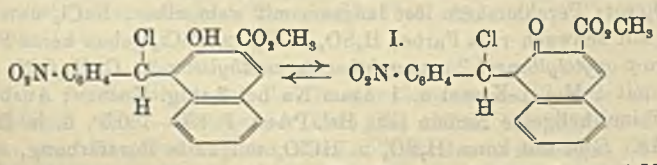
molekularer Mengen von p-Nitrobenzaldehyd und 2,3-Oxynaphthoesäuremethylester in absol. Bzl. oder Ä. unter Eiskühlung und 24—48-stdg. Stehen im Eisschrank; Rohausbeute 45—50% der Theorie, wird bei 4—5-wöchentlichem Stehen des Reaktionsgemisches quantitativ. Hellgelbe, oft an den Ecken abgerundete Prismen (aus absol. Bzl.), F. 227—228,5°, wl. in den meisten organischen Mitteln; die Lsgg. dieser, sowie der meisten folgenden Verbb., sind infolge Verschiebung des Gleichgewichtes gegen die Ketoform intensiver gelb gefärbt als die festen Substanzen. Verb. I. gibt mit konz. $H_2SO_4$ eine schwach rote, beim Stehen oder Erwärmen kirschrote, mit etwas $HNO_3$ smaragdgrüne, dann mißfarben werdende Lsg.; $H_2SO_4$ in Eg. färbt nicht, $HClO_4$ löst langsam mit schwach rosaroter, beim Erwärmen kirschrot werdender Farbe; $SnCl_4$ färbt rot und löst langsam, mit $FeCl_3$ färbt sich die methylalkoh. Lsg. schwach grün.

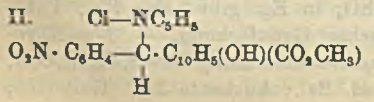
Während $CH_3OH$ schnell mit Verb. I. reagiert, wirken A. und W. schon träge und nur bei Anwendung eines großen Überschusses; Phenole reagieren mit kaum merklicher Geschwindigkeit, so daß zur Darst. der entsprechenden Substitutionsprodd. Phenolate angewandt werden mußten. — *1-p-Nitrooxybenzyl-2-oxynaphthoesäuremethylester-3*, $C_{15}H_{14}O_6N$, entsteht durch 6-stdg. Kochen von 1-p-Nitrochlorbenzyl-2-oxynaphthoesäuremethylester-3 in Aceton mit überschüssigem $H_2O$; citronengelbe Psismen (aus Bzl.), F. 188—190°, wl. in Aceton, Bzl., A. und Ä. Dunkelrot l. in konz. $H_2SO_4$, rot in Perchlorsäure, beim Erwärmen dunkel kirschrot; gibt mit $H_2SO_4$ in Eg. u. mit $SnCl_4$ keine, mit $FeCl_3$ in A. eine grüne Färbung. — 2-stdg. Kochen der Hydroxylverb. mit Essigsäureanhydrid gibt *1-p-Nitroacetoxybenzyl-2-oxynaphthoesäuremethylester-3*, $C_{21}H_{17}O_7N$; Ausbeute 80% des Ausgangsmateriales. Schwach gelbe, kurze Prismen mit Domenflächen (aus Bzl.), F. 185—187,5°, ll. in Bzl. und Chlf., wl. in Lg. und PAe.; ll. in konz. $H_2SO_4$ unter Dunkelrotfärbung, gibt mit $H_2SO_4$ in Eg. keine, mit $HClO_4$ eine schwach rote, mit $FeCl_3$ allmählich eine schwache, beim Erwärmen rasch dunkler werdende Grünfärbung.

*1-p-Nitrooxymethylbenzyl-2-oxynaphthoesäuremethylester-3*, aus I. in Bzl. mit absol. $CH_3OH$ bei 1-stdg. Kochen; Ausbeute 50% des Ausgangsmateriales. Feine, sehr hellgelbe Prismen (aus Bzl. + $CH_3OH$), F. 149—150°, ll. in Bzl. und Ä., swl. in $CH_3OH$; gibt mit konz. $H_2SO_4$ rasch, sowie mit $HClO_4$ eine dunkel kirschrote, mit $SnCl_4$ unter Dunkelrotfärbung eine schwach rosa, mit $FeCl_3$ in A. eine smaragdgrüne, beim Erwärmen dunkler werdende Lsg.; $H_2SO_4$ in Eg. färbt nicht. — *1-p-Nitrooxyäthylbenzyl-2-oxynaphthoesäuremethylester-3*, $C_{21}H_{19}O_6N$, entsteht aus I. (3 g) durch 8-stdg. Kochen mit absol. A.; Ausbeute 2 g. Gelbliche, längliche, rechtwinklige Tafeln (aus Bzl. + A.), F. 116—117° bei raschem Erhitzen, ll. in Chlf., h. Bzl., Lg. u. PAe., schwerer in A. Gibt dieselben Farbenrkk. wie die Methoxylverb. — *1-p-Nitrooxyphenylbenzyl-2-oxynaphthoesäuremethylester-3*, $C_{25}H_{19}O_6N$, aus 1-p-Nitrochlorbenzyl-2-oxynaphthoesäuremethylester-3 in absol. Bzl. mit 1 Mol. Phenol u. 1 Atom Na bei 1-stdg. Kochen; Ausbeute 2,7 g aus 4 g. Weiße Nadeln (aus Bzl.) mit ca. $1^1/_2$ Mol. Krystallbenzol, F. 181—181,5°, ll. in h., wl. in k. Bzl., l. in A., wl. in Ä., swl. in PAe. Die orangerote Lsg. in konz. $H_2SO_4$ wird mit konz. $HNO_3$ rot; Perchlorsäure löst langsam mit weingelber, $SnCl_4$ unter Dunkelrotfärbung mit schwach rosa Farbe; $H_2SO_4$ in Eg. u. $FeCl_3$ geben keine Färbungen. — *1-p-Nitro-p-oxytolylbenzyl-2-oxynaphthoesäuremethylester-3*, $C_{26}H_{21}O_6N$, aus I. in absol. Bzl. mit 1 Mol. p-Kresol u. 1 Atom Na bei 2-stdg. Kochen; Ausbeute 1,7 g aus 4 g. Feine, hellgelbe Nadeln (aus Bzl.-PAe.), F. 180—180,5°, ll. in Bzl., wl. in A. und PAe. Gibt mit konz. $H_2SO_4$ u. $HClO_4$ nur zarte Rosafärbung, ebenso mit $SnCl_4$ unter Carminrotfärbung der Substanz $H_2SO_4$ in Eg. gibt keine Rk., $FeCl_3$ nach einiger Zeit beim Erwärmen von schwacher Grünfärbung. — *1-p-Nitro-(1-methyl-4-methoäthyl-3-oxyphenyl-)benzyl-2-oxynaphthoesäuremethylester-3*, $C_{29}H_{27}O_6N$, aus 4 g der Chlorverb. mit Thymol und Na in sd. Bzl.; Ausbeute 3 g. Gelbliche,

mkr., kurze Prismen (aus Bzl.), F. 208—209°, ll. in h. Ä., Bzl. und Chlf., wl. in A. und PAe. Die anfangs hellgelbe, dann schwach rotgelbe Lsg. in konz. $H_2SO_4$ gibt mit konz. $HNO_3$ beim Erwärmen eine unbeständige Grünfärbung; $H_2SO_4$ in Eg. u. $HClO_4$ geben keine Rk., $SnCl_4$ gibt unter Rotfärbung eine schwach rosa Lsg., $FeCl_3$ erst nach längerem Erwärmen eine schwach orange Färbung.

Mit etwas mehr als 2 Mol. Anilin liefert das Chlorkondensationsprod. in Bzl. bei ca. $1^1/_2$-stdg. Erwärmen *1-p-Nitroanilinobenzyl-2-oxynaphthoesäuremethylester-3*, $C_{25}H_{25}O_5N_2$; citronengelbe, u. Mk. rhombische oder sechseckige Tafeln (aus Bzl.) mit $^2/_3$ Mol. Krystallbenzol, F. 197,5—198° bei raschem Erhitzen, krystallbenzolfrei rein gelb, F. unscharf 199—201°; gut l. in h. Bzl. und Ä., wl. in A., PAe. u. Lg. Wl. in konz. $H_2SO_4$ mit gelber Farbe, die mit etwas konz. $HNO_3$ allmählich intensiv grün wird; $H_2SO_4$ in Eg., $SnCl_4$ und $FeCl_3$ ergeben keine Rk., $HClO_4$ färbt sich in der Kälte zart rosenrot, beim Erwärmen dunkelrot. — $C_{25}H_{25}O_5N_2 \cdot HCl$, aus der Lsg. in Bzl. mit trockenem HCl; farblose, mkr. Nädelchen, F. unscharf 168—171°, durch W. leicht hydrolysiert. — *1-p-Nitroaminoazophenylbenzyl-2-oxynaphthoesäuremethylester-3*, aus I. mit 2 Mol. p-Aminoazobenzol in sd. Bzl. (1 Stde.); Ausbeute 2,7 g aus 3 g. Dunkelchromgelbe Nadeln (aus Bzl.-PAe.), F. 154—156°, ll. in Bzl., schwerer in Ä. und A., wl. in PAe.; sehr empfindlich, besonders gegen A. Konz. $H_2SO_4$ gibt eine tief rotbraune, durch $HNO_3$ nicht veränderte, $HClO_4$ eine dunkelbraune, $H_2SO_4$ in Eg. eine rote, $FeCl_3$ eine orangerote, beim Erwärmen dunkel werdende Lsg.; $SnCl_4$ färbt sich nicht. — Bei der sehr glatt verlaufenden Rk. mit Benzylamin (2 Mol. in Bzl.) ist nur kurzes Erwärmen nötig; *1-p-Nitrobenzylaminobenzyl-2-oxynaphthoesäuremethylester-3*, $C_{26}H_{22}O_5N_2$, Ausbeute 100% des Chlorkörpers, fast weiße Nädelchen (aus Bzl.-A.), F. 152—153°, ll. in Bzl., schwerer in PAe., wl. in A. Wl. in k., konz. $H_2SO_4$, beim Erwärmen kirschrot, mit $HNO_3$ schwach grün. $HClO_4$, $H_2SO_4$ in Eg. u. $SnCl_4$ geben keine Rkk., mit $FeCl_3$ erhält man eine dunkel olivengrüne, nach einiger Zeit braun werdende Lsg. — *1-p-Nitropiperidinobenzyl-2-oxynaphthoesäuremethylester-3*, $C_{24}H_{24}O_5N_2$, aus 4 g der Chlorverb. mit 2 Mol. Piperidin in sd. Bzl. (3 Stdn.); Ausbeute 3,7 g. Rhombische Blättchen (aus Bzl. + PAe.), F. 176,5—177°, gut l. in Bzl., weniger in Ä., swl. in PAe. Gibt mit konz. $H_2SO_4$ und $HClO_4$ nur schwach gelbe, mit $H_2SO_4$ in Eg. u. $SnCl_4$ keine Färbung; die methylalkoh. Lsg. wird mit $FeCl_3$ grün, dann braun, schließlich dunkel blauviolett. — Ca. 5-stdg. Erhitzen der Chlorverb. mit 2—3 Mol. Pyridin in Bzl. ergibt *1-p-Nitrobenzyl-2-oxynaphthoesäure-3-methylesterpyridiniumchlorid* = II.; hellgelbe, prismatische Täfelchen, F. 110°, hygroskopisch, ll. in W. und Chlf., wl. in Ä. und Bzl., fast unl. in Lg.; die intensiv gelbe wss. Lsg. trübt sich bald unter Zers. Färbt konz. $H_2SO_4$ rot, mit $HNO_3$ grün, $H_2SO_4$ in Eg. schwach gelb, $HClO_4$ tiefrot; $SnCl_4$ färbt die Substanz rot, mit $FeCl_3$ entsteht eine sehr dunkel blaugrüne Lsg. Spaltet sich in wss. Lsg. oder mit $Ag_2O$ in Pyridin und 1-p-Nitrooxybenzyl-2-oxynaphthoesäuremethylester-3; mit KOH entsteht außerdem noch $\beta$-Oxynaphthoesäure u. ein fast weißer, aus Bzl. krystallisierender Körper; F. 211—213°, zers. sich teilweise bei langsamem Erhitzen, l. in Ä., swl. in Lg., kirschrot in konz. $H_2SO_4$.




Ein Kondensationsprod. von 1 Mol. p-Nitrobenzaldehyd mit 2 Mol. $\beta$-Oxynaphthoesäuremethylester konnte nicht erhalten werden. Auch Verb. I. reagiert nicht mehr mit überschüssigem

2,3-Oxynaphthoesäuremethylester. — *1-p-Nitrobrombenzyl-2-oxynaphthoesäuremethylester-3*, $C_{19}H_{14}O_5NBr$ (analog I.), entsteht aus p-Nitrobenzaldehyd u. 2 Mol. 2,3-Oxynaphthoesäuremethylester in absol. Ä. beim Sättigen mit HBr unter Kühlung; Ausbeute 60% der Theorie. Gelbliche Krystalle (aus absol. Bzl.), F. 207—208°, spaltet bei höherer Temp. HBr ab; in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leichter l. als die entsprechende Chlorverb., gibt mit $H_2SO_4$, $FeCl_3$ dieselben Rkk. wie letztere. — Eine Kondensation von p-Nitrobenzaldehyd mit 2,3-Oxynaphthoesäuremethylester und HJ gelang nicht. — *1-m-Nitrochlorbenzyl-2-oxynaphthoesäuremethylester-3*, $C_{19}H_{14}O_5NCl$ = I., aus gleichen Gewichtsteilen m-Nitrobenzaldehyd und 2,3-Oxynaphthoesäuremethylester in absol. Bzl. mit HCl-Gas unter Kühlung; Ausbeute 60% der Theorie. Hellgelbe Nadeln (aus absol. Bzl.), F. 187—189°, gut l. in h. Bzl., Ä. und A., gibt die gleichen Farbenrkk. wie das p-Kondensationsprod. — *1-m-Nitrobrombenzyl-2-oxynaphthoesäuremethylester-3*, $C_{19}H_{14}O_5NBr$ (analog I.), wird in derselben Weise wie die isomere Verb. aus m-Nitrobenzaldehyd, dem Ester u. HBr erhalten; Ausbeute 40—50% der Theorie. Hellgelbe, an den Ecken abgeschrägte, dünne Blättchen mit ca. 1 Mol. Krystallbenzol (aus Bzl.), F. 177—178°, zll. in Bzl., A. u. Chlf., gibt dieselben Farbenrkk. wie die anderen Kondensationsprodd. — Beim Schütteln der benzolischen Lsgg. von Chlorbenzyl-2-oxynaphthoesäuremethylester, p-Nitrochlorbenzyl-, m-Nitrochlorbenzyl-, p-Nitrobrombenzyl- und m-Nitrobrombenzyl-2-oxynaphthoesäuremethylester-3 mit W. unter gleichen Bedingungen waren vom Halogen abgespalten nach 15 Min. 5,0, bezw. 1,5, 3,8, 11,0 und 10,9%, nach 5½ Stdn. 12,6, 5,5, 15,2, 53,4 u. 46,2%. Die m-Verbb. sind demnach reaktionsfähiger als die p-Verbb., die Bromverbb. reaktionsfähiger als die Chlorverbb., und der Eintritt der Nitrogruppe drückt die Labilität des Halogens um mehr als die Hälfte herab. (Monatshefte f. Chemie **34**. 1567—91. 3/11. [5/6.*] 1913. Wien. II. Chem. Univ.-Lab.) HÖHN.

**Fritz Weigert** und **Otto Krüger**, *Über umkehrbare photochemische Reaktionen im homogenen System. β-Methylanthracen und Dimethyldianthracen.* Die umkehrbare photochemische Polymerisation des β-Methylanthracens zum Dimethylanthracen:

$$2\,C_{15}H_{12} \underset{\text{dunkel}}{\overset{\text{Licht}}{\rightleftharpoons}} C_{30}H_{24}$$

wird quantitativ untersucht. Anders wie beim Anthracen (vgl. LOTHAR und WEIGERT, Ztschr. f. physik. Ch. **51**. 297; **53**. 385; C. **1905**. I. 1152; II. 1635) können hier 6 verschiedene Dimethyldianthracene entstehen, von denen zwei Paare als optische Antipoden zusammengehören. Eine Trennung gelang aber nicht, und in der Tat verhielt sich das Gemisch auch kinetisch wie ein einheitlicher Körper. Die Trennung des Methylanthracens vom Dimethylanthracen gelang quantitativ durch Sublimation im Vakuum in besonderem App.

Es ergab sich, daß die Rückverwandlung des Polymerisationsprod. in das Methylanthracen bei den Tempp. 170, 160 und 150° als eine monomolekular verlaufende Rk. anzusehen ist, und daß die Geschwindigkeitskonstanten dieser Rk. mit der Temp. wachsen. Als Temperaturkoeffizienten wurden gefunden $K_{170} : K_{160}$ = 2,60 und $K_{160} : K_{150}$ = 2,74. Beim Belichten von Phenetollsgg. des Methylanthracens, die unter vermindertem Drucke bei 170, 160 und 150° zum Sieden gebracht wurden, stellten sich stationäre Zustände ein, die sowohl von der Seite des Methylanthracens, als von der Seite des Dimethyldianthracens erreicht wurden. Die stationäre Dimethyldianthracenkonzentration wuchs mit steigendem Methylanthracengehalt und näherte sich asymptotisch einem Grenzwert. Dieser wurde mit steigender Temp. kleiner. Unter der Annahme, daß die Konstante der Dunkel-

reaktion im Licht keine Änderung erfährt, wurden die Geschwindigkeiten der Lichtreaktion bei den verschiedenen ermittelten stationären Zuständen für 170, 160 und 150° berechnet. Auch hier ergab sich mit steigender Methylanthracenkonzentration eine asymptotische Annäherung an einen Grenzwert. Der Temperaturkoeffizient der Lichtreaktion liegt wie bei den meisten photochemischen Rkk. nahe bei 1.

Auch bei niedrigeren Tempp. zwischen 60 und 105° mit Bzl. und Toluol, unter vermindertem Drucke siedend, als Lösungsmittel ergab sich mit wachsender Methylanthracenkonzentration eine Annäherung der Geschwindigkeit an einen Grenzwert. Der Temperaturkoeffizient war auch hier nahezu gleich 1, bei kleinerem Methylanthracengehalt etwas größer. Die gebildete Dimethyldianthracenmenge ist proportional der bestrahlten Oberfläche und umgekehrt proportional dem Volumen der Lsg.

Bei den Bestrahlungsverss. wird die gesamte, das Gefäß treffende chemisch wirksame Lichtmenge von Methylanthracen, Dimethylanthracen und Lösungsmittel zusammen absorbiert. Bei einer Berechnung der relativen Bildungsgeschwindigkeit des Dimethyldianthracens ergibt sich, daß alle innerhalb eines Temperaturintervalls von 100° gemessenen photochemischen Reaktionsgeschwindigkeiten bei einer bestimmten Konzentration des Methylanthracens praktisch die gleichen sind, so daß weder die Temp., noch das Lösungsmittel die Geschwindigkeit dieser arbeitsspeichernden photochemischen Rk. in merklicher Weise beeinflussen. Dagegen wurde bei allen Lösungsmitteln u. Tempp. ein annähernd gleichartiges Anwachsen der Reaktionsgeschwindigkeit mit steigendem Methylanthracengehalt beobachtet. Bei sehr hoher Methylanthracenkonzentration ist dieser Einfluß allerdings nicht mehr zu konstatieren. Als Wert der spezifischen photochemischen Polymerisation wurde gefunden für Anthracen $\Phi_A = 6{,}9 \cdot 10^{-6}$ Mol/Cal., für Methylanthracen $\Phi_M = 5{,}5 \cdot 10^{-6}$ Mol/Cal. Auf Grund der EINSTEIN-WINTHERschen Betrachtungen wurde mittels der Quantenhypothese der theoretische Wert für $\Phi$ unter Annahme einer wirksamen Lichtart von mittlerer Wellenlänge $\lambda = 400\ \mu\mu$ berechnet und der größere Wert $\Phi_{th} = 2{,}44 \cdot 10^{-5}$ Mol/Cal. erhalten. (Ztschr. f. physik. Ch. **85**. 579—622. 25/11. [3/8.] 1913.) LEIMBACH.

**E. Rimini** und **T. Jona**, *Einwirkung der Halogene auf Artemisin.* (Gazz. chim. ital. **43**. II. 518—21. 18/11. 1913. Pavia. Chem.-pharm. und Toxikol. Inst. d. Univ. — C. **1913**. II. 1055.) CZENSNY.

**E. Rimini** und **T. Jona**, *Neue Derivate des Artemisins und des Santonins.* II. Mitteilung. (Gazz. chim. ital. **43**. II. 531—35. 18/11. 1913. Pavia. Chem.-pharm. und Toxikol. Inst. d. Univ. — C. **1913**. II. 1054.) CZENSNY.

**Raoul Combes**, *Übergang eines aus den roten Herbstblättern extrahierten Anthocyanfarbstoffes in den gelben, in den grünen Blättern derselben Pflanze enthaltenen Farbstoff.* (Vgl. S. 158.) Im Einklang mit der Beobachtung (l. c.), wonach der in den grünen Blättern von Ampelopsis hederacea enthaltene gelbbraune Farbstoff durch Reduktion in den roten Farbstoff der Herbstblätter verwandelt werden kann, konnte Vf. umgekehrt den letzteren Farbstoff durch Oxydation mittels $H_2O_2$ in den gelben Farbstoff der grünen Blätter der genannten Pflanze überführen. Dieses Oxydationsprod. des roten Anthocyanfarbstoffes beginnt sich, ebenso wie der aus den grünen Blättern des wilden Weines extrahierte gelbbraune Farbstoff, auf dem MAQUENNEschen Block bei 182° zu zers. u. schm. dort bei 226—229°. Beide Farbstoffe geben in geringer Konzentration hellgelbe, alkoh. Lsgg., die durch Mineral-

säuren nicht verändert, durch Natronlauge gelbbraun gefärbt, durch Barytwasser orangegelb, durch Bleiacetat kanariengelb, durch Bleiessig orangegelb gefällt, durch $FeCl_3$ schwärzlichgrün gefärbt werden. $ZnSO_4$, $CuSO_4$, Antipyrin u. Kaffein rufen in der Lsg. der beiden Farbstoffe keine Ndd. hervor, Na-Disulfit verändert diese Lsgg. nicht. Na-Amalgam verwandelt den synthetischen gelbbraunen Farbstoff in alkoh. Lsg. in Ggw. von HCl in den roten Anthocyanfarbstoff zurück.

Da der gelbbraune Farbstoff, welcher sich in den grünen Blättern des wilden Weinstockes während der Zeit der lebhaften Vegetation bildet, in gewissen Fällen, z. B. in den jungen, roten Blättchen des Frühjahres, erst nach dem roten Anthocyanfarbstoff entsteht, so kann es sich bei dem gelben Farbstoff nicht um ein Chromogen oder Proanthocyan handeln. Offenbar gehören die beiden Farbstoffe, der gelbe wie der rote, zur Gruppe der Pheno-$\gamma$-pyrone. (C. r. d. l'Acad. des sciences **157**. 1454—57. [22/12.* 1913.].) DÜSTERBEHN.

**Hans Fischer** und **Heinrich Röse**, *Einwirkung von Alkoholaten auf Hämin und seine Derivate.* II. Mitteilung. *Überführung von Hämin in Mesohämin.* (I. Vergl. Ztschr. f. physiol. Ch. **87**. 38; C. **1913**. II. 1309.) Durch Einw. von *methylalkoh. Kalilauge* oder *Kaliumäthylat* auf *Hämin* bei 225° (175°) im Autoklaven wurde das *krystallisierte Eisensalz des Mesoporphyrins*, für das der Name *Mesohämin* vorgeschlagen wird, erhalten. Damit ist bewiesen, daß das Hämin 4 Pyrrolkerne enthält. Bei der Einw. von Alkoholaten auf *Hämatoporphyrin* wird die Äthylgruppe des Hämopyrrolanteiles erhalten, da sich bei der Oxydation Methyläthylmaleinimid bildete. Die Entstehung des *Mesoporphyrins* bei dieser Einw. ist damit sehr wahrscheinlich gemacht. Daß nur wenig Mesoporphyrin entstanden war, spricht für die KÜSTERsche Auffassung der Hämatoporphyrinbildung. In Übereinstimmung damit stehen auch die Befunde von FISCHER u. HAHN, die beim Hämin durch Einw. von Wasserstoff bei Ggw. von kolloidalem Palladium leicht die Hydrierung der Vinylgruppe erzielten.

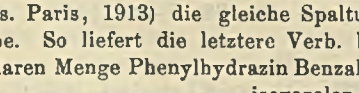
Durch Luftoxydation des mit Natriumamalgam zur Farblosigkeit reduzierten *Hämatoporphyrins* erhält man den Farbstoff in schön krystallisiertem Zustande in einer Ausbeute von ca. 30% zurück. Die mit Natriumamalgam reduzierte Lsg. des Hämatoporphyrins enthält also in beträchtlichen Mengen die *Leukobase des Farbstoffes.* — Die Leukobasen des Mesoporphyrins und Hämatoporphyrins wirken im Gegensatz zum Hämatoporphyrin erst am Tage, bezw. am zweiten Tage nach der Injektion sensibilisierend. Die schweren Gifterscheinungen des Hämatoporphyrins sind nicht zu beobachten, wahrscheinlich weil die Oxydation zum Farbstoff nur allmählich erfolgt. (Ztschr. f. physiol. Ch. **88**. 9—24. 14/10. [15/8.] 1913. München. II. med. Klinik.) FÖRSTER.

**Bernardo Oddo** und **Romualdo Mameli**, *X. Synthesen in der Pyrrolgruppe.* (IX. Mitteilung vgl. Gazz. chim. ital. **42**. II. 267; C. **1912**. II. 1564.) *Über die Alkylierung der Pyrrole.* I. *Direkte Synthese der Homopyrrole.* Vff. haben statt der bisher angewendeten Methode zur Synthese der Homopyrrole, Einw. des Alkalisalzes des Pyrrols auf Alkyljodide, die Einw. der Alkyljodide auf die *Pyrrolmagnesiumverb.* studiert. Außerdem wurde angestrebt die Auffindung der besten Bedingungen für die *Darst. der beiden Homopyrrole.* Erschwert wird die Unters. der Reaktionsprodd. durch die leichte Veränderlichkeit der Pyrrolhomologen.

Das *Pyrrolmagnesiumbromid* wurde durch Einw. von 12 g Pyrrol auf die aus 4 g Mg u. 22 g Äthylbromid in absol. Ä. bereitete Äthylmagnesiumbromidlsg. dargestellt. Zu der noch warmen Reaktionslsg. wurden 28 g Methyljodid (etwa 1 Mol. auf 1 Mol. Pyrrolmagnesiumbromid) zugegeben. Nach 2-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade zers. man mit Eis und neutralisiert mit $H_2SO_4$. Zur Verhütung von

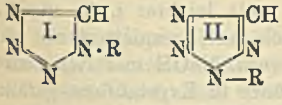
Oxydation durch den Luft-O arbeitet man am besten in $N_2$- oder $H_2$-Atmosphäre. Der mit Wasserdampf übergehende Teil wurde bei 761 mm Druck in 5 Fraktionen zerlegt. Fraktion I. bis 100° (hauptsächlich Methyljodid), Fraktion II. 120—140° (Pyrrol), Fraktion III. 140—152°, enthielt ein Gemisch von wenig *α-Homopyrrol* und viel *β-Homopyrrol*. Die Abwesenheit von N-Methylpyrrol wurde durch das Verhalten des Gemisches gegen Äthylmagnesiumbromid (Entw. von Äthan und B. einer Magnesiumverb.), sowie gegen Kalium (Entw. von $H_2$ besonders beim Erwärmen) nachgewiesen. Der Beweis für das Vorliegen von α- und β-Homopyrrol wurde durch das Verhalten gegen schm. KOH, sowie durch die Einw. von Acetylchlorid auf die Magnesiumverb. erbracht. Im ersteren Falle entstanden zwei Pyrrolcarbonsäuren, welche mit Bleiacetat ein l. (Salz der *α-Pyrrolcarbonsäure*) und ein unl. (Salz der *β-Pyrrolcarbonsäure*) lieferten. Einw. von Acetylchlorid auf die Magnesiumverb. ergab ein festes, weißes Prod. vom F. 85—86° (*C-Acetylderivat des α-Homopyrrols* — die Stellung der Acetylseitenkette konnte wegen Materialmangel nicht nachgewiesen werden), welches allerdings noch eine gewisse Menge *α-Acetylpyrrol* enthielt, wie durch Überführung in die entsprechenden Phenylhydrazone nachgewiesen wurde. Außerdem war entstanden ein flüssiges Produkt, welches gegen sd. KOH beständig war u. ein Ag-Salz bildete u. sich dadurch als *C-Acetylderivat des β-Homopyrrols* erwies. Das β-Homopyrrol wurde noch durch Kochen mit dem gleichen Vol. Benzaldehyd u. stark verd. KOH in das Cinnamoylderivat, *β-Methylpyrrylstyrylketon*, gelbe Schuppen, F. 156°, verwandelt. Fraktion IV., $Kp_{761}$ 158—180°, enthielt *ein C-Dimethylpyrrol*, $C_6H_9N$, $Kp._{758}$ 168—170°, jedoch mußte die genaue Charakterisierung des Prod. aus Materialmangel unterbleiben. Die letzte Fraktion V. von starkem Geruch nach Pyridinbasen enthielt ebenso wie ein weiteres Reaktionsprod., welches durch Wasserdampfdest. des stark alkal. gemachten Rückstandes von der ersten Wasserdampfdest. gewonnen wurde, ein Basengemenge, welches nach Ansicht der Vff. offenbar nicht mehr der Pyrrolenin-, sondern der *Dihydropyridinreihe* angehört; die genaue Charakterisierung mußte aber aus Mangel an Material u. wegen der leichten Oxydierbarkeit des Prod. an der Luft unterbleiben. (Gazz. chim. ital. **43**. II. 504—17. 18/11. [24/10.] 1913. Pavia. Allg. Chem. Inst. d. Univ.) CZENSNY.

**André Meyer**, *Über die Spaltung des Benzalphenylisoxazolons durch Phenylhydrazin.* Vf. bemerkt zu den Beobachtungen von DAINS und GRIFFIN (Journ. Americ. Chem. Soc. **35**. 959; C. **1913**. II. 1283) über die Spaltung des Benzalmethylisoxazolons und seiner Homologen durch substituierte Formamidine, daß er bereits früher (Diss. Paris, 1913) die gleiche Spaltung beim *Benzalphenylisoxazolon* festgestellt habe. So liefert die letztere Verb. beim Kochen der alkoh. Lsg. mit der äquimolekularen Menge Phenylhydrazin Benzalphenylhydrazon, $C_{13}H_{12}N_2$, u. Phenylisoxazolon neben anderen Prodd. — *Terephthalalphenylisoxazolon* (s. nebenst.) wird durch Phenylhydrazin in analoger Weise in Terephthalalphenylhydrazon gespalten. Ebenso verhält sich auch das *Phenylisoxazoldibenzylindigo* (S. 35). — Durch 2-stdg. Kochen der alkoh. Lsg. des Phenylisoxazoldibenzylindigos mit Hydroxylamin oder CRISMERschem Reagens wird in analoger Weise γ-Benzilmonoxim erhalten. — Eine Umkehrung der Rk. war nicht zu erreichen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **13**. 1106—7. 20/12. 1913. Collège de France. Lab. f. org. Chem.) DÜSTERBEHN.



**E. Oliveri-Mandalà**, *Über die hydrolytischen Konstanten einiger Derivate des Tetrazols.* Vf. hat die hydrolytischen Konstanten der isomeren N-Alkyltetrazole untersucht und dabei gefunden, daß die der Formel I. entsprechenden stärker basisch waren, als die der Formel II. entsprechenden. Zur Erklärung nimmt Vf.

an, daß der saure Charakter der Imidgruppe durch benachbarte N-Atome verstärkt werde, wofür aus der Literatur Belege erbracht werden. Die hydrolytische Konstante $K$ wurde aus der Verseifungsgeschwindigkeit von Methylacetat bestimmt, einmal unter dem Einflusse von n. HCl allein, das andere Mal unter dem Einfluß von n. HCl + der zu untersuchenden Base. Die Konstante wurde berechnet nach der Formel: $\frac{C\ (\text{Salz})}{C\ (\text{Säure}) \cdot C\ (\text{Base})}$ = Konstante. Bezeichnet man mit $K_0$ die Konstante der HCl (bestimmt durch Katalyse des Methylacetats), mit $K$ den Wert, den $K_0$ durch Zufügen der Base annimmt, so entspricht $K/K_0$ der Konzentration der freien S., $1-K/K_0$ der Konzentration des Salzes u. $n-1\ K/K_0$ derjenigen der Base. Setzt man diese Werte (wobei $n = 1$ gesetzt wird) in die obige Gleichung ein, so erhält man: $\frac{K_0\ (K_0 - K)}{K^2}$ = Konstante. Auf diesem Wege ergab sich für *N-Methylpyrro-α,β,α'-triazol* (analog Formel II.) = 0,00026, für *N-Methylpyrro-α,β,β'-triazol* (analog Formel I.) = 0,000047, für *N-Äthylpyrro-α,β,α'-triazol* (Formel II., R = $\cdot C_2H_5$) = 0,00049, für *N-Äthylpyrro-α,β,β'-triazol* (Formel I., R = $\cdot C_2H_5$) = 0,00014. Zur Beschreibung der angeführten Verbb. vgl. S. 393. (Gazz. chim. ital. **43**. II. 487—93. 30/10. [16/6.] 1913. Palermo. Chem. Inst. der Univ.) CZENSNY.




## Physiologische Chemie.

**Carl Th. Mörner**, *Zur Charakteristik des 3,5-Dibromtyrosins.* Die Angaben von GORUP-BESANEZ (Ann. d. Chem. u. Pharm. **125**. N. R. 49. 281) wurden nachgeprüft und ergänzt. Das dort angegebene Darstellungsverf. für 3,5-Dibromtyrosin gibt gute Ausbeute, einige kleinere Modifikationen werden vorgeschlagen. *Dibrom-l-tyrosin* kann in zwei verschiedenen Formen auftreten: lange, feine Nadeln ohne Krystallwasser und dünne Tafeln mit 2 Mol. Krystallwasser. — *Dibrom-d,l-tyrosin*, Prismen oder Tafeln + 1 Mol. Krystallwasser. Löslichkeit in W. ist für die l-Verb. im Mittel 1 : 345, für die d,l-Verb. 1 : 591; optische Drehung: $[\alpha]_D^{20}$ = +1,30° (5 g + 4 g HCl in 100 ccm Lsg.); F. 245° ungefähr unter Aufblähen, beide Formen.

Dibromtyrosin reagiert sauer gegen Lackmus, läßt sich mit Alkali u. Phenolphthalein titrieren, aus mit n-Ammoniak bereiteter Lsg. wird Dibromtyrosin beim Einleiten von $CO_2$ bis zur Sättigung nicht ausgefällt; man kann auf diese Weise Dibromtyrosin von Tyrosin trennen. Der von GORUP-BESANEZ erwähnte positive Ausfall der PIRIAschen Tyrosinrk. konnte weder mit dem l-, noch mit dem d,l-Präparat erzielt werden, ebenso wirkte auch konz. HCl in der Wärme auf Dibromtyrosin nicht ein, dagegen ist Dibromtyrosin gegen $HNO_3$ nicht widerstandsfähig, wird selbst von verd. $HNO_3$ leicht angegriffen; l. in verd. oder konz. Essigsäure in der Wärme. Der Abdampfrückstand ist unverändertes Dibromtyrosin, bildet mit $NH_3$ kein beständiges Salz, ammoniakal. Lsg. hinterläßt beim Abdampfen Dibromtyrosin, Kochen mit konz. $Ba(OH)_2$-Lsg. oder NaOH-Lsg. führt keine Br-Abspaltung herbei; positiv fallen die Farbenrkk. nach ALOY u. RABAUT, FOLIN, die Ninhydrinrk. u. Xanthoproteinsäurerk. aus. Dibromtyrosin gibt mit Mercurinitrat weiße Fällung, Mercurichlorid oder -cyanid, Silbernitrat geben keine Trübung, bei Zusatz von einigen Tropfen n-$NH_3$ entsteht eine weiße Fällung, l. in mehr $NH_3$; neutrales Bleiacetat gibt keine Trübung, ist aber die Dibromtyrosinlsg. vorher neutralisiert, so tritt Fällung ein. Bleiessig gibt eine weiße Fällung, Cuprisulfat keine Trübung, bei Zusatz von $NaHCO_3$ u. einigen Tropfen n-$NH_3$ entsteht gelb-

grüne Fällung, Cupriacetat gelbgrüne Fällung; Phosphorwolframsäure gibt in verd. Lsgg. keine Trübung, in stärkeren Lsgg. entsteht eine Fällung, Chlorwasser ergibt zuerst eine Trübung, später Fällung; mit 5 Vol. 95 %ig. A. entsteht in Bariumhydroxydlsg. sofort ein Nd. Zur Debromierung eignet sich besser als das von GORUP-BESANEZ vorgeschlagene Natriumamalgam Zinkstaub. (Ztschr. f. physiol. Ch. **88**. 124—37. 27/10. [20/9.] 1913. Upsala.) JUNG.

**Carl Th. Mörner**, *Zur Kenntnis der organischen Gerüstsubstanz des Anthozoenskeletts.* IV. Mitteilung. *Isolierung und Identifizierung der Bromgorgosäure.* (Vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. **51**. 33; C. **1907**. I. 1140.) Aus Primnoastengeln wurde durch Hydrolyse in bariumhydroxydalkalischer Lsg. mit 95%ig. A. ein bromhaltiger Körper gewonnen, der durch fraktionierte Fällung gereinigt wurde. Aus den vereinigten Mutterlaugen wurde eine in Nadeln krystallisierende Br-reiche Substanz isoliert, die allem Anschein nach aus *Dibrom-l-tyrosin* bestand. Der mit A. gefällte Körper ist wl. in W. von gewöhnlicher Temp., weit leichter l. in sd. W., die wss. Lsg., die einen säuerlich bitteren Geschmack hat, reagiert sauer auf Lackmus. Die Substanz ist ll. in verd. Mineralsäure, verd. NaOH und $NH_3$, wird aus solchen Lsgg. mittels Natriumacetat, bezw. Essigsäure in Krystallform gefällt. Bezüglich der Färbungs- und Fällungsrkk. verhält sich die Substanz wie synthetisches Dibromtyrosin; F. ca. 245°, bei Debromierung mittels Zn-Staubs wird Tyrosin erhalten. Aus den angegebenen Eigenschaften, Rkk., sowie die Krystallwasserbest., acidimetrische Titrierung, N-Best. und Br-Best. geht hervor, daß die aus Primnoa-Gorgonin als hydrolytisches Spaltungsprod. isolierte Bromsubstanz eine der Jodgorgosäure analoge *Bromgorgosäure oder 3,5-Dibrom-d,l-tyrosin* ist. Aus einem Vergleich des Gesamtbromgehalts der verwendeten Gorgoninquantität mit den erhaltenen Mengen von Dibromtyrosin geht hervor, daß Br noch in anderen Bindungsformen vorhanden sein muß, wobei Bindung an Tryptophan oder Histidin, vielleicht auch ein höher bromiertes Tyrosin in Betracht kämen.

*Primnoa-Gorgonin* wurde ferner auf sein Verhalten bei der *Säurehydrolyse* geprüft. Auch hierbei wurde Dibromtyrosin erhalten, jedoch nicht in der l-, sondern in der d,l-Form. Dabei ist jedoch in Betracht zu ziehen, daß die s. Hydrolysenfl. später mit Bariumhydroxyd behandelt wurde, wodurch die Substanz racemisiert worden sein kann. Im Laufe der Isolierung des Dibromtyrosins sind bei der Fraktionierung in analysenreinem Zustande auch folgende Br-freie hydrolytische Spaltungsprodd. isoliert worden: Tyrosin, Asparaginsäure, Glutaminsäure, Oxalsäure, Glykokoll, Alanin, Leucin. Schließlich erwähnt der Vf. eine *Geruchsprobe* zur Orientierung über die An- und Abwesenheit von *Leucin* durch Behandlung mit verd. $H_2SO_4 + K_2Cr_2O_7$ in der Wärme. Leucin gibt einen intensiven Geruch, den die anderen aliphatischen Monoaminosäuren nicht erzeugen. (Ztschr. f. physiol. Ch. **88**. 138—54. 27/10. [20/9.] 1913. Upsala.) JUNG.

**F. Plate**, *Untersuchungen über die Einwirkung bestimmter Nitrate auf die Keimungsperiode von Avena sativa.* Die Verss. wurden angestellt mit Lsgg. der Nitrate der Alkalien einschließlich $NH_3$. Es ergab sich, daß sämtlichen Alkalien eine spez. Eigenwrkg. auf die Keimpflanze des Hafers zukommt, daß sie sich aber untereinander nicht ersetzen können. Aus den Gesamtergebnissen sind Wirkungsreihen der Alkalien aufgestellt mit bezug auf die Einw. auf die Gesamtgewichtszunahme der Pflanze, Wurzel- und Keimlingswachstum und die allgemeine Entw. Betreffs Einzelheiten siehe Original. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **22**. II. 598—603. 7/12. 1913. Rom. Botan. Inst.) GRIMME.

**C. Acqua**, *Neue Untersuchungen über die Verbreitung und Lokalisierung der Ionen im Pflanzenkörper: Versuche mit Cer.* (Vgl. S. 157.) Als Versuchsfll. dienten

stark verd. Lsgg. von Cerchlorid, als Versuchspflanzen Weizen, Mais und Bohne. Nachstehend die ermittelten Resultate: Weizen. Cerchlorid verhindert schon in äußerst verd. Lsg. sehr schnell die Weiterentw. des jungen Pflänzchens. Letale Dosis $^1/_5$ : 1000. U. Mk. sieht man einen gelben Nd., der ausschließlich auf die Wurzel beschränkt ist. Zunächst wird er in der Rindenschicht abgelagert, erfüllt später jedoch auch die Intercellularen. Sekundäre Wurzeln gelangen nicht zur Ausbildung. Die Beobachtungen mit Cer-Verbb. decken sich also vollkommen mit denen mit Mn, Uran und Pb. — Mais. Das mkr. Bild ist dasselbe wie beim Weizen. Sekundäre Wurzeln werden nicht gebildet, schon vorhandene sterben ab. — Bohne. Eine Lsg. von 0,01 : 1000 wirkt scheinbar direkt nicht schädlich, d. h. man beobachtet kein Welken der Versuchspflanzen, jedoch bleiben sie merklich in der Entw. zurück. U. Mk. sieht man einen gelben Nd. etwas unter dem Rindenparenchym und im Zentralzylinder, jedoch nicht im Stengel. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **22**. II. 594—98. 7/12. 1913.) GRIMME.

**S. Baglioni**, *Untersuchungen über die Wirkungen der Maisernährung. V. Ausnutzung der stickstoffhaltigen Substanzen beim Menschen.* (IV. Mitteilung vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **21**. II. 655; C. **1913**. I. 182.) Die in Gemeinschaft mit **G. Amantea** und **F. Fidanza** angestellten Ausnutzungsverss. auf Grund der Proteinbasis ergaben einen ausgesprochen geringeren Nährwert des Maises gegenüber anderem Getreide, indem die stickstoffhaltigen Substanzen beträchtlich schlechter ausgenutzt werden. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **22**. II. 608—15. 7/12. 1913. Rom. Physiol. Inst. d. Univ.) GRIMME.

**Karl Retzlaff**, *Der Einfluß des Sauerstoffs auf die Blutzirkulation in der Lunge.* Aus den an narkotisierten Katzen ausgeführten plethysmographischen Messungen des Lungenvolumens läßt sich schließen, daß die Einw. der O-Atmung zu einem sehr wesentlichen Teil eine Wirkung auf die Lungengefäße darstellt. Durch die $O_2$-Inhalation tritt in der Lunge eine Vasokonstriktion der Lungengefäße ein, und die Lunge entleert sich. Durch eine derartige Beeinflussung des Blutgehaltes der Lunge durch den O erklärt sich am einfachsten das oft außerordentlich schnelle Wirksamwerden der $O_2$-Atmung auf Dyspnoe, Cyanose, Herzaktion und Allgemeinbefinden. In ähnlicher Weise ist die Blutfülle der Lungen bei $CO_2$-Atmung auf Vasomotorenwrkg. zurückzuführen. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. **14**. 391—401. 26/11. 1913. Berlin. II. Med. Klinik d. Univ.) GUGGENHEIM.

**Hugo Wiener** und **J. Rihl**, *Die Änderung der Anspruchsfähigkeit der Kammer des Froschherzens für verschiedenartige elektrische Reize unter dem Einfluß von Giften.* Die am bloßgelegten Froschherzen geprüfte Anspruchsfähigkeit der Kammer für Induktions- und galvanische Reize, welche am normalen Herzen längere Zeit konstant bleibt, zeigte sich durch verschiedene Gifte — Digitalin, Atropin, Adrenalin — für beide Arten des elektrischen Stromes in verschiedener Weise beeinflußbar. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. **14**. 496—511. 26/11. 1913. Prag. Inst. f. allg. u. exper. Pathol. d. Deutschen Univ.) GUGGENHEIM.

**Friedrich Wilhelm Strauch**, *Fein zerteilte Pflanzennahrung in ihrer Bedeutung für den Stoffhaushalt. Zugleich als Beitrag zur Lehre von der Celluloseverdauung.* Aus den längere Zeit hindurch fortgesetzten Stoffwechselreihen geht die vortreffliche Ausnutzung FRIEDENTHALscher Gemüsepulver (Spinat-, Bohnenpulver) hervor, sowohl was das makroskopische wie mikroskopische Verhalten der Faeces anbetrifft, als auch in Hinsicht auf den N und den calorischen Stoffwechsel. Die Cellulosebeststt. ergaben, daß die *Cellulose* des Gemüsepulvers dreimal so gut

ausgenutzt wird wie die des frischen Gemüses. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. **14.** 462—79. 26/11. 1913. Altona. Med. Abt. d. Stadtkrankenhauses.) GUGGENH.

**O. Minkowski**, *Über die Hypothese der Harnsäurebindung im Organismus.* Erwiderung auf die Bemerkung von MAX DOHRN (Ztschr. f. physiol. Ch. **86.** 130; C. **1913.** II. 703.) Nochmalige Darlegung der Hypothese des Vfs. (Ztschr. f. klin. Med. **74**) von der Existenz einer Nucleinsäure, deren Purinanteil bereits zu Harnsäure oxydiert ist. (Ztschr. f. physiol. Ch. **88.** 159—62. 27/10. [4/10.] 1913. Breslau. Med. Klinik.) FÖRSTER.

**A. Schmid**, *Über die Wirkungen von Kombinationen aus der Gruppe der Lokalanaesthetica.* Nach den an Kaninchen ausgeführten Narkoseversuchen erhöht ein kleiner Cocainzusatz die narkotische Kraft eines Narkoticums der Fettreihe (Urethan) und der Opiumreihe (Morphium). Mit der Quaddelmethode konnte durch Kombinationen sehr verschiedener Lokalanaestetica — Cocain + Tropacocain, Cocain + $\beta$-Eucain, Cocain + Stovain, Cocain + Novocain, Tropacocain + $\beta$-Eucain etc. — keine Steigerung der lokalanästhesierenden Wrkg. festgestellt werden. Gewöhnlich wurde sogar eine kleine Abnahme konstatiert, die vielleicht auf Verminderung des Dissoziationsgrades zurückgeführt werden kann. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. **14.** 527—36. 26/11. 1913. Bern. Pharmakol. u. med.-chem. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

**Mindlja Kalichmann**, *Über die narkotischen Wirkungen verschiedener Hyoscyamuspräparate.* Die untersuchten Hyoscyamuspräparate — Extractum Hyoscyami nigri fluidum und Extr. Hyosc. mutici — waren imstande, unter geeigneten Bedingungen die narkotische Wrkg. anderer Arzneien — Morphium, Urethan — zu vermehren (vgl. hierzu AGNES BERNER, Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. **9.** 571). (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. **14.** 537—48. 26/11. 1913. Bern. Pharmakol. u. med.-chem. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

**Otto Hirz**, *Untersuchungen am überlebenden Darm mit besonderer Berücksichtigung der Wirkung von Uzaron.* Um den Wirkungscharakter des Uzarons pharmakologisch aufzuklären wurden Verss. an der nach MAGNUS isolierten überlebenden Blasen-, Darm- und Uterusmuskulatur von Kaninchen und Katzen ausgeführt. Sowohl an der Längs- wie an der Ringmuskulatur des ganzen Intestinaltraktus zeigte sich als Wrkg. des Uzarons eine ziemlich rasch vorübergehende Tonussteigerung, die von einem allmählichen, dauernden Tonusabfall gefolgt wird. Diese Wrkg. erfolgte prompt bei einer Konzentration von 1 : 10 000 bis 1 : 20 000; sie war aber noch bei 1 : 1 000 000 deutlich. Die Ruhigstellung des Darmes ist reversibel, beim Spülen mit RINGERscher Lsg. erfolgt Rückkehr der normalen Bewegungen. Verss. am plexusfreien Darmpräparat zeigten, daß bei der Darmwrkg. des Uzarons eine Plexuslähmung ausgeschlossen, daß die Wrkg. eine rein periphere ist.

Es blieb zu entscheiden, ob es sich bei dieser peripheren Wrkg. um eine Lähmung der autonomen Nervenendigungen im Sinne der Atropinwrkg. oder um eine Reizung der hemmenden Sympathicusendigungen analog der Adrenalinwrkg. handelt. Zur Entscheidung dieser Frage erwies sich die Beobachtung eines funktionellen Unterschiedes dieser beiden Arten von Lähmungen geeignet. Es zeigte sich nämlich, daß zwischen der Bewegungshemmung durch Sympathicusreizung (Adrenalin) und autonomen Erregungsimpulsen (Pilocarpin) ein labiles Gleichgewicht besteht, das sich leicht nach der einen oder andern Seite verschieben läßt, so daß sich durch methodische Dosierung ein Wechselspiel von Bewegung und Hemmung erzeugen läßt. Dieses gesetzmäßige Gleichgewicht findet sich nicht bei Lähmung der autonomen Nervenendigungen (Atropin) gegenüber der autonom erregenden Wrkg. des Pilocarpins.

Ferner zeigte sich, daß Sympathicusgifte am atropinisierten überlebenden Kaninchendarm stets eine weitere Tonussenkung unter die vorhandene Atropinabszisse hervorrufen, analog der Wrkg. von Adrenalin und Cocain auf die Atropinmydriasis. Die Vereinigung dieser Tatsachen ermöglichte es, die hemmende Uzaronwrkg. als eine Reizwirkung auf die hemmenden Sympathicusendorgane zu dokumentieren. Gegenüber der analogen Wrkg. des Adrenalins zeigt Uzaron ein langsames Eintreten u. eine größere Nachhaltigkeit des tonussenkenden Effekts. Die auf Grund derselben Kriterien ausgeführte Unters. der Opiumalkaloide (Papaverin, Narkotin, Pantopon) ließ die *Wrkg. des Opiums am Darm* als eine Lähmung, bezw. Erregbarkeitsstörung, teils der autonomen Nervenendigungen, im besondern aber der glatten Muskulatur selbst erkennen. Ein Vergleich zwischen Uzaron und anderen Dysenteriemitteln ergab, daß sowohl der Simaruba als auch der Ipecacuanha eine ähnlich beruhigende Wrkg. auf die Bewegungsvorgänge des Darms völlig abgeht. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **74**. 318—52. 2/12. 1913. Marburg. Pharmakol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

**Franz Blumenthal**, *Chemotherapeutische Versuche mit Quecksilberpräparaten bei experimenteller Kaninchensyphilis.* Vf. stellte die Verss. mit Verbb. an, die das Quecksilber maskiert und unmaskiert enthielten. Zu ersteren gehören das *diaminodiphenylmercuridicarbonsaure Natrium*, das *dinitromercuridiphenyldicarbonsaure Natrium* und das *dioxydiphenylmercuridicarbonsaure Natrium;* in halbmaskierter Form enthält das Quecksilber das *Asurol* (aminooxyisobuttersaure Doppelsalz der o-Oxyquecksilbersalicylsäure) u. das *acetaminomercuribenzoesaure Natrium.* Ferner wurde auch ein Vers. mit einem *nucleinsauren Quecksilber*präparat nach SALKOWSKI angestellt. Die untersuchten Mercuridiphenyldicarbonsäuren haben sowohl eine toxische als auch eine spirillocide Wrkg. Bei den Quecksilberverbb., ähnlich wie bei den Arsenverbb., haben die Seitenketten eine große Bedeutung für die Wrkg. Während die Mercuridibenzoesäure nicht wirkt, wird diese Verb. nach Einführung von Nitro-, Oxy- u. Amidogruppen deutlich spirillocid. Die Oxygruppen entgiften sehr wenig, während die Amino- und Nitrogruppen sehr stark die Giftigkeit herabsetzen. Die Nitrogruppe ihrerseits erhöht dann wieder beträchtlich die spirillocide Wrkg. des Präparats. Auch in dem acetaminomercuribenzoesauren Natrium und in der p-nucleinsauren Quecksilberverb. SALKOWSKIS hat man Verbb., bei welchen man weit mehr Quecksilber in den Organismus bringen kann, als mit anderen maskierten und ionisierten Quecksilberverbb. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therap. 1. Tl. **20**. 378—404. 31/12. [26/12.] 1913. Berlin. Polykl. f. Hautkrankh. d. Univ.) PROSKAUER.

**E. Friedberger** und **Ryoze Tsunecka**, *Weitere Beiträge zur Wirkungsweise des Kaolins und anderer chemisch indifferenter und unlöslicher anorganischer kolloidaler Substanzen.* Kaolin u. andere Suspensionskolloide entfalten im tierischen Organismus eine intensive Giftwrkg. Die Giftwirkung des Kaolins beruht nicht auf der Beimengung sekundärer l. Substanzen und ist nicht mechanisch zu erklären. Vf. erklären sie damit, daß in vivo eine Absorption gewisser Bestandteile lebenswichtiger Zellen statt hat. Die Wrkg. ist analog mit der des Kaolins in vitro bei der Hämolyse. Entsprechend diesem Wirkungsmechanismus wird die giftige Wrkg. des Kaolins durch Vorbehandlung mit Serum, Eiereiweiß, Agar usw. bedeutend abgeschwächt. Zwischen aktivem u. inaktivem Serum besteht bezüglich der Wrkg. auf das Kaolin kein wesentlicher Unterschied. Von den Serumfraktionen wirkt das Globulin stärker entgiftend als das Albumin. Wie das Kaolin wirkt auch Bariumsulfat durch Serum entgiftend. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therap. 1. Tl. **20**. 405—16. 31/12. [28/11.] 1913. Berlin. Pharmak. Inst. d. Univ.) PROSK.

**Ludwig Kirchheim**, *Untersuchungen über Trypsinvergiftung.* Bei der intravenösen und intraperitonealen Injektion von selber hergestelltem Pankreasextrakt (vgl. Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **66.** 352; **73.** 139; C. **1912.** II. 841; **1913.** II. 1314), genuinem Pankreassaft u. Extrakten von Trockenpankreas nach KÜHNE zeigten sich bei Meerschweinchen und Kaninchen Symptome, die große Analogie zu den Vergiftungserscheinungen beim anaphylaktischen Shock darboten. Durch Pepton- oder Pankreatinvorbehandlung der Tiere läßt sich eine Resistenzerhöhung erzielen. Der toxisch wirksame Faktor der tryptischen Präparate ist im Trypsin zu suchen. Den Beweis hierfür lieferten Verss., in denen die Thermolabilität der toxischen Prodd. dargetan wurde, sowie der Umstand, daß nicht mit Darmsaft aktivierte Präparate unwirksam waren, und daß Serum, entsprechend seiner antitryptischen Wrkg., hemmend wirkte. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **74.** 374 bis 398. 2/12. 1913. Marburg a. d. Lahn. Med. Klinik d. Univ.) GUGGENHEIM.

**M. Bönniger**, *Die Substituierung des Chlors durch Brom im tierischen Körper. III. Mitteilung.* (II. Mitteilung vgl. Ztschr. f. exp. Path. u. Ther. **7.** 756; C. **1910.** I. 458.) Wenn alle Körperzellen, wie die Niere, kein Unterscheidungsvermögen für Cl u. Br besitzen, so müßte nach einmaliger Verabreichung von Br allmählich im ganzen Körper ein Gleichgewichtszustand, d. h. ein ganz bestimmtes Verhältnis Cl : Br eintreten, das erst durch neue Gaben von Br oder Cl gestört würde. Dieser Gleichgewichtszustand hätte eine gleichmäßige Ausscheidung der Halogene im Harn zur Folge. Die Verss. des Vfs. — Best. des Verhältnisses Cl : Br im stündlich gelassenen Harn nach einmaliger Br-Gabe — ergaben, daß der Ausgleich sehr rasch erfolgt. Schon in der 2. Stde. nach der Br-Gabe zeigte sich eine Konstanz des Halogenquotienten. Auch in allen möglichen Sekreten und Körperflüssigkeiten (Magensaft, Anasarka, Pleuraexsudat, Ascitesfl.) ließ sich dasselbe konstante Verhältnis Cl : Br nachweisen. Aus der Größe des Verhältnisses u. der Br-Gabe läßt sich der *NaCl-Gehalt des Körpers* berechnen. (Ztschr. f. exp. Path. u. Ther. **14.** 452—61. 26/11. 1913. Berlin-Pankow. Innere Abt. d. Krankenh.) GUGGENHEIM.

**M. Bürger** und **F. Schweriner**, *Über das Verhalten intravenös einverleibten Glykokolls bei gesunden und kranken Menschen (mit besonderer Berücksichtigung der Gicht und Lebercirrhose).* Nichtgichtische, lebergesunde Menschen verbrennen 1—2 g intravenös applizierten Glykokolls restlos oder wenigstens so weit, daß sich mit der Methode von FISCHER u. BERGELL kein $\beta$-Naphthalinsulfoglykokoll nachweisen läßt. In 5 Fällen von Gicht ließ sich freies, präformiertes Glykokoil im Harn nachweisen, in Tagesmengen, welche die beim Gesunden gelegentlich vorkommenden Spuren weit überschreiten; in 4 Fällen hatte die intravenöse Injektion von 1—2 g Glykokoll eine erhebliche Steigerung der Glykokollausfuhr zur Folge. Eine Glykokollvermehrung trat auch nach endovenöser Injektion in Piperazin gel. Harnsäure ein. Vff. folgern aus diesen Tatsachen, daß beim Gichtiker der Gesamtglykokollgehalt des Blutes höher liegt, als beim Gesunden, so daß intravenöse Einverleibung von relativ kleinen Mengen Glykokoll einen Übertritt desselben in den Harn zur Folge haben kann. Die Vermehrung des Harnglykokolls nach Harnsäureinjektionen, sowie Beobachtungen über Glykokollvermehrung bei anderen Zuständen, bei denen zugleich große Harnsäuremengen intermediär frei werden (Pneumonie, Leukämie) sprechen für die Annahme der Harnsäure als eine Muttersubstanz des Glykokolls. — In 2 Fällen von Lebercirrhose ließ sich ebenfalls das V. von relativ großen Mengen Glykokoll im Harn zeigen. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **74.** 353—73. 2/12. 1913. Charlottenburg-Westend. I. Innere Abteil. d. städt. Krankenhauses.) GUGGENHEIM.

**Mario Garino**, *Über das Verhalten einiger Rhamnoside im Tierkörper.* Bei der Unters. des Verhaltens von Rhamnosiden im Tierkörper ergab sich, daß das *Rutin*, *Quercitin*, *Hesperidin*, *Hesperetin* nach intravenöser, sowie nach stomachaler Darreichung den Organismus unzers. passieren; die Hydrolyse dieser Rhamnoside scheint im Tierkörper nicht oder nur spurenweise einzutreten. Von den untersuchten Rhamnosiden, die nur wenig giftig sind, wirken am stärksten das Rutin, Hesperetin und Quercitrin, viel weniger das Hesperidin und das Naringin. (Ztschr. f. physiol. Ch. **88.** 1—9. 14/10. [10/8.] 1913. Genua. Lab. f. exp. Pharm. d. Univ.)
FÖRSTER.

## Gärungschemie und Bakteriologie.

**Charles Lepierre**, *Unnötigkeit des Zinks für die Kultur des Aspergillus niger.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] **13.** 1107—21. 20/12. 1913. — C. **1914.** I. 167.)
DÜSTERBEHN.

**Henri Coupin**, *Zink und Sterigmatocystis nigra.* Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **136.** 392; C. **1903.** I. 729.) Vf. bestätigt die Beobachtung von LEPIERRE (S. 167), wonach auch bei Abwesenheit von Zn das Maximum des Myceliumgewichtes des Sterigmatocystis nigra erreicht wird, wenn ein günstiges Verhältnis zwischen Höhe und Oberfläche der Flüssigkeitsschicht der Nährlsg. — bei den Verss. des Vfs. 4,4, bei denjenigen von LEPIERRE 3,2 bis 5,3 — vorhanden ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **157.** 1475—76. [22/12.* 1913].)
DÜSTERBEHN.

**C. J. Lintner** und **H. J. v. Liebig**, *Über die Einwirkung gärender Hefe auf Furfurol. Bildung von Furyltrimethylenglykol.* II. Mitteilung. Der bei der Umwandlung des Furfurols bei der alkoh. Gärung neben Furfuralkohol entstehende Körper (Ztschr. f. physiol. Ch. **72.** 449; C. **1911.** II. 777) wurde nochmals in etwas modifizierter Weise dargestellt und untersucht. — Die Elementaranalyse ergab die Formel $C_7H_{10}O_3$. Von den zwei möglichen Isomeren, dem *1-α-Furylpropandiol-1,3* oder *Furyltrimethylenglykol*, $C_4H_3O \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$, u. dem *1-α-Furylpropandiol-1,2*, $C_4H_3O \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CH_3$, geben die Vff. der ersten Formel den Vorzug. Die beiden Hydroxylgruppen lassen die Möglichkeit einer Assoziation in Benzollsg. zu. Als Glykol gab der Körper eine Diacetyl-, eine Di-p-nitrobenzoyl- und eine Diphenylcyanatverb. Durch Veresterung der Hydroxyle wird die Neigung zur Assoziation aufgehoben. Das Glykol ist optisch-aktiv. Die Vff. nehmen an, daß zwischen dem Furfurol und intermediär bei der Gärung entstehendem Acetaldehyd eine Aldolkondensation stattfindet, u. das Aldol darauf zu dem Glykol reduziert wird.

*Furyltrimethylenglykol*, u. Mk. ein Gewebe feinster Krystallnadeln aus absol. Ä., F. 50,5° (unkorr.); $[\alpha]_D = -10,5°$ (1,0939 g in 50%ig. A. zu 25 ccm gel. bei 17,5°), $[\alpha]_D = -11,2°$ (0,9485 g in 50%ig. A. zu 25 ccm gel. bei 17,5°); äußerst ll. in W., A., Ä., Aceton, etwas weniger ll. in Bzl., unl. in PAe.; bei längerem Stehen der wss. Lsg. verharzt die Substanz, wird durch verd. oder konz. Alkali selbst nach längerem Kochen nicht verändert, gegen Mineralsäuren ungemein empfindlich, konz. SS. verharzen die Verb. augenblicklich. Die stark verd. alkoh. Lsg. des Glykols, mit konz. S. unterschichtet, wird an der Berührungsstelle tiefklar, beim Umschütteln entsteht eine gentianablaue Lsg. — *Diacetylverb.*, $C_{11}H_{14}O_5$, blaßgelbes Öl von gewürzhaftem Geruch, unl. in W., Kp.$_{730}$ 246—248°; gibt in alkoh. Lsg. mit $H_2SO_4$ die Blaufärbung des Glykols. — *Dibenzoylverb.*, $C_{21}H_{18}O_5$, helles, zartgelbliches, zähes Öl; gibt mit $H_2SO_4$ blaue Färbung. — *Di-p-nitrobenzoylverb.*, $C_{21}H_{16}O_9N_2$, gelblichweiße Kryställchen, die zu harten Krusten zusammenbacken, aus Aceton; F. 150—151° (unkorr.); wl. in A., kaum l. in Ä., ll. in Aceton; die stark verd. alkoh. Lsg. gibt die blaue Rk. mit $H_2SO_4$. — *Diphenylcyanatverb.*, $C_{21}H_{20}O_5N_2$, weiße,

zu Klümpchen vereinigte Kryställchen aus Aceton, nach dem Trocknen im Exsiccator, weißes Pulver, daß beim Zerreiben mit dem Hornspatel stark elektrisch wird; F. 195° unter Zers.; unl. in Ä., äußerst wl. in Bzl., wl. in A., ll. in Aceton, gibt mit $H_2SO_4$ Blaufärbung. (Ztschr. f. physiol. Ch. **88**. 109—21. 27/10. [28/9.] 1913. Gärungschem. Lab. Kgl. Techn. Hochsch. München.) JUNG.

**C. J. Lintner** und **H. Lüers**, *Über die Reduktion des Chloralhydrats durch Hefe bei der alkoholischen Gärung. Chloralhydrat, Vanillin, m-Nitrobenzaldehyd* u. *Salicylaldehyd* wurden auf ihr Verhalten bei der alkoh. Gärung geprüft. Der Vers. mit Salicyldehyd verlief völlig negativ, da der Aldehyd sich als starkes Antisepticum erwies, auch die Verss. mit Vanillin und m-Nitrobenzaldehyd führten zu keinem Ergebnis, obgleich Anzeichen vorhanden waren, daß ein Teil der Substanz unter Reduktion Veränderungen erfuhr. Dagegen ließen sich aus der Gärung mit Chloralhydrat ca. 40% der angewandten Substanz an *Trichloräthylalkohol*, $CCl_3CH_2OH$, gewinnen, ein schweres, farbloses Öl von an Tuberosen erinnerndem Geruch und brennendem Geschmack; in allen Verhältnissen l. in A. u. Ä., wl. in W., erstarrt in einer Kältemischung zu einem weißen Krystallbrei, der bei 18° schm., reduziert FEHLINGsche Lsg. (Ztschr. f. physiol. Ch. **88**. 122—23. 27/10. [28/9.] 1913. Gärungschem. Lab. K. techn. Hochschule. München.) JUNG.

**A. Fernbach** und **M. Schoen**, *Die Brenztraubensäure als Produkt der Tätigkeit der Hefe.* (Vgl. FERNBACH, C. r. d. l'Acad. des sciences **156**. 77; C. **1913**. I. 727.) Läßt man die alkoh. Gärung der Hefe in Ggw. von $CaCO_3$ vor sich gehen, so tritt eine beträchtliche Zunahme der B. von SS. ein. Diese SS., unter denen Vff. *Brenztraubensäure* nachweisen konnten, werden durch das $CaCO_3$ gebunden. So lieferte eine Champagnehefe in einer zuckerhaltigen Nährlsg., die außerdem $CaCO_3$ und pro l 1,5 g Pepton enthielt, eine 5,5% des verbrauchten Zuckers entsprechende Menge an gel., durch A. fällbaren Ca-Salzen. Mit der Mycohefe von DUCLEAUX wurde sogar eine Ausbeute an Ca-Salzen erzielt, welche 25% des verbrauchten Zuckers entsprach. (C. r. d. l'Acad. des sciences **157**. 1478—80. [22/12.* 1913].) DÜSTEBEHN.

**H. I. Waterman**, *Die Stickstoffnahrung der Preßhefe.* Die Zus. der Nährlsg. war: Leitungswasser, 2% Glucose (wasserfrei), 0,2% $KH_2PO_4$ (wasserfrei), 0,1% $MgSO_4$ (wasserfrei); zumeist wurde 0,1% der betreffenden N-Quelle zugefügt; nach dem Sterilisieren während 10 Min. auf 120° wurde mit Preßhefereinkultur geimpft u. bei 30° kultiviert. Im Leitungswasser vorhandene N-Verbb. verursachten keine Entw. Geprüft wurden: Aminoessigsäure, Alanin, Phenylalanin, Leucin, Tyrosin, Formamid, Acetamid, Methylacetamid, Harnstoff, Isovalerianamid, Palmitinamid, Stearinamid, Asparaginsäure, Glutaminsäure, Oxamid, Diäthyloxamid, Dimethyloxamid, Malonamid, Succinamid, Succinimid, Succinaminsäure, Asparagin, Ammoniumnitrat, Ammoniumchlorid, Kaliumnitrat, Natriumnitrit, Nitromethan, die Verb. $C(CH_2OH)_3 \cdot NO_2$, Benzamid, Hippursäure, Zimtamid, $\alpha$-Aminozimtamid, Benzylamin, Anilin, Harnsäure, Pseudoharnsäure, Uramil, Violursäure, Barbitursäure, Methylanilin, Pyridin, Piperidin, m-Aminobenzoesäure, m- und p-Toluidin, Methylamin, Äthylamin und Pepton. Die Verss. ergaben, daß N-Verbb. sehr verschiedener Art als Nahrung geeignet sind, zumal die aliphatischen *Amine*; von den aromatischen besonders diejenigen mit der Aminogruppe in der Seitenkette, weiter auch Ammoniumchlorid und Ammoniumnitrat. $KNO_3$ und $NaNO_2$, Nitromethan und Verb. $C(CH_2OH)_3 \cdot NO_2$ erwiesen sich als N-Quelle ungeeignet. Die mit Harnstoff stattfindende Assimilation wird erklärt durch das daraus unter dem Einfluß von W. entstehende Ammoniak. Die reinen *Säureamide* gaben keine Entw. mit Ausnahme

des ziemlich viel Ammoniak enthaltenden Formamids und der in geringem Grade entwickelnden Verbb. Oxamid u. Palmitinamid. Dagegen sind Säureamide, welche zugleich Amincharakter haben, als N-Quelle benutzbar, z. B. Asparagin, Asparaginsäure, Hippursäure, α-Aminozimtamid. — Die Entw. und der Glucoseverbrauch gehen im allgemeinen parallel.

Dieses Verhalten bildet wieder ein Beispiel für das Selektionsvermögen eines Organismus für bestimmte chemische Gruppen. (Folia microbiologica, Holländ. Beiträge zur gesamten Mikrobiol. 2. Heft 2. 7 Seiten. Nov. [Juli] 1913. Inst. f. organ. Chemie. Techn. Hochschule. Delft.) BLOCH.

H. I. Waterman, *Die Selektion bei der Nahrung von Aspergillus niger. Rohrzucker, Maltose, Raffinose und Gemische von Rechts- und Linksweinsäure als organische Nahrung.* Die erhaltenen Resultate werden folgendermaßen zusammengefaßt: Es ist notwendig, bei den verschiedenartigten Stoffwechselprozessen die gebildete Quantität des betreffenden Organismus im Zusammenhang mit der Schnelligkeit der chemischen Rkk. u. also mit der B. bestimmter Rk.-Prodd. zu betrachten. Der Nährwert des *Rohrzuckers* als C-Quelle für Aspergillus niger ist demjenigen der Glucose u. Lävulose vollkommen gleich; *Maltose* u. *Kartoffelmehl* geben etwas niedrigere plastische Äquivalente. — *Glykogen* gibt nur eine kleine Pilzernte, welcher Umstand einer stattgefundenen Mutation zuzuschreiben ist. Aspergillus niger setzt beim Kultivieren auf einer *Raffinoselösung* die Melibiose in Freiheit. In dieser Weise wird die *Melibiose* mit einer Ausbeute von 68% aus der Raffinose erhalten.

Die *l-Weinsäure* kann in analoger Weise mit einer Ausbeute von 60% aus der *Traubensäure* erzeugt werden. Auch hier wird ein beträchtlicher Teil (40%) der Linksweinsäure assimiliert. Es ist bewiesen, daß das plastische Äquivalent der d-S. demjenigen der l-S. praktisch gleich ist. Linksweinsäure dient, wenn diese Verb. verarbeitet wird, in vollkommen gleicher Weise wie die d-S. zum Aufbau neuer Pilzsubstanz. Eine Änderung der Konzentration der Traubensäure übt keinen Einfluß aus auf die Größe des plastischen Äquivalents; auch das Maximum der Linksdrehung ist bei einer bestimmten Form von Aspergillus niger innerhalb gewisser Grenzen nur abhängig von der Quantität der benutzten Traubensäure; je größer diese Quantität, je größer also die Pilzernte, desto größer ist die maximale Linksdrehung. Eine Änderung des Verhältnisses d : l zugunsten per d-S. hat eine bessere Assimilation der l-Weinsäure zufolge u. demgemäß wird auch die relative resultierende Linksdrehung sinken. Andererseits hat eine Erhöhung des Prozentgehalts der ursprünglich anwesenden l-S. eine relativ größere Linksdrehung zufolge. Linksweinsäure wird von Aspergillus niger nur wenig angegriffen. Nach sehr langer Versuchsdauer (2 Monaten) wurde aber bisweilen beträchtliche Entw. beobachtet; Mutation hatte stattgefunden. Dieses Resultat ließ erwarten, daß die früher beim Kultivieren auf Galaktose erhaltenen Mutanten II und III sich der Links- u. Rechtsweinsäure gegenüber in anderer Weise verhalten würden als die Stammform dieser Mutanten (I.). Diese Auffassung ist durch das Experiment vollkommen bestätigt worden. Die Mutanten II und III assimilieren die in Freiheit gesetzte l-S. viel rascher als Form I. *Antiweinsäure* wird von Aspergillus niger kaum angegriffen. Nach langer Versuchsdauer ist dies doch der Fall, aber dann findet, ebenso wie bei der Linksweinsäure, Mutation statt. — Für biochemische Spaltung von racemischen Gemischen und im allgemeinen bei allen biochemischen Darstellungsmethoden ist die Form des Organismus, mit welcher man arbeitet, von der größten Bedeutung. (Folia Microbiologica, Holländ. Beiträge zur gesamten Mikrobiologie 2. 2. Heft. 27 Seiten. November 1913. Lab. f. organ. Chemie u. Mikrobiol. Techn. Hochschule Delft.) BLOCH.

M. W. Beijerinck, *Oxydation des Mangancarbonats durch Bakterien und Schimmelpilze.* 1. Bakterien des Mangancarbonats. Bei Gelegenheit einer Unters. des Nitrifikationsprozesses wurde die oxydierende Wrkg. der Nitrit- und Nitratfermente auf reines, weißes Manganocarbonat untersucht. Das $MnCO_3$, welches in Form dünner Schichten auf Agarplatten mit wenig organischer Substanz ausgebreitet war, wurde durch Versetzen einer $MnSO_4$-Lsg. mit $Na_2CO_3$ unter Zusatz einer kleinen Menge $H_2O_2$ hergestellt. Das so gewonnene $MnCO_3$ ist gegen Luft äußerst beständig. Das Ergebnis der Unters. war, daß sich in den nitrifizierenden Fll. bisweilen eine Bakterie findet, deren Kolonien braun bis schwarz gefärbt sind, verursacht durch Umwandlung der Mangano- in eine Manganiverb. Vf. nennt die Bakterie *Bacillus manganicus.* Es ist dies eine Bodenbakterie; sie erzeugt braune oder schwarze Flecke von 0,5—1 cm Durchmesser, worin lose Mikrokokken von 0,2—0,7 $\mu$ vorkommen, bezw. kleine, in $MnO_2$ eingekapselte Körnchen oder Knöpfchen, bestehend aus beweglichen Stäbchen von 0,2 $\mu$ Dicke bei 1,5 bis 2 $\mu$ Länge. $MnCO_3$ dient nicht als C-Quelle; auf Agarplatten mit 0,05% Manganlactat schwaches Wachstum. — 2. Schimmelpilze. Läßt man die vorgehend beschriebenen $MnCO_3$-Agarplatten an der Luft stehen, so entwickeln sich Schimmelkolonien, die sich ebenfalls durch B. von Manganiverbb. (vermutlich $Mn_3O_4$) tiefbraun oder schwarz färben. Das Manganisalz setzt sich in Form von runden Körnchen, bezw. als amorphes Pulver ab. Durch Änderung der Versuchsanordnung (s. im Original) erhält man die „Braunsteinsphärite" in Form tiefschwarzer Körner. Zugleich war die Erscheinung der LIESEGANGschen Ringe sichtbar (s. Abbildungen im Original). Es handelt sich dabei um eine neue Art der Gattung Papulospora, vom Vf. *Papulospora manganica* genannt. Die erwähnten Braunsteinsphärite erreichen eine Größe von 350 $\mu$. Sie zeigen die Rkk. des Braunsteins (Spaltung von $H_2O_2$, Freimachen von J aus KJ in saurer Lsg. usw.); bestehen jedoch nicht bloß aus Manganioxyden, sondern auch aus einer aus organischem Material gebildeten Kugel, der Trägerin der abgelagerten Sphäritsubstanzen (Beschreibung des Pilzes s. im Original). Auch hier ist $MnCO_3$ keine C-Quelle, wohl aber Mn-Lactat u. a. — 3. Andere „Braunsteinbildner". Die wichtigsten Braunsteinschimmel kommen unter den „Cellulosepilzen" vor, z. B. Arten von den Gattungen *Botrytis, Mycagone, Trichocladium* und *Sporocybe.* Als der Gattung Sporocybe angehörend, wird eine neue Art beschrieben und *Sporocybe chartoikoon* genannt (Diagnose im Original). Auf $MnCO_3$-Platten B. von „Braunsteinsphäriten", erinnernd an Papulospora. Die LIESEGANGschen Ringe treten nicht immer auf. Als Nahrung ist hier Agar oder Cellulose geeignet. — Die Oxydation des $MnCO_3$ hängt wohl bei diesen Schimmelarten mit einem innerhalb u. außerhalb des Mycels vorkommenden oxydierenden Körper zusammen; bei der $MnCO_3$-Bakterie findet B. von Manganisalz nur in Kontakt mit dem Bakterienkörper statt. Zur Oxydation von Ammoniumsalzen und Nitriten sind diese Organismen nicht befähigt. (Folia microbiologica, Holländ. Beiträge zur ges. Mikrobiologie 2. 1—12. Nov. 1913. Sep. vom Vf.) SCHÖNFELD.

## Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

S. Tijmstra, *Warum hat die baktericide Wirkung des Alkohols den höchsten Intensitätsgrad erreicht bei einer Konzentration von 70%?* Die Anwesenheit von W. scheint eine absolute Notwendigkeit zu sein für die desinfizierende Wrkg. des A. Aus dieser Tatsache ergeben sich folgende zwei Fragen: ob der A. durch das W. in einen aktiven Zustand versetzt wird, und ob der Bakterienkörper resistenter ist bei Abwesenheit von W. Die Wrkg. des Desinfektionsmittels besteht aus vier Faktoren: 1. Diffusion durch die lipoide Substanz; 2. Diffusion durch die eiweiß-

artigen Teile des Protoplasmas; 3. Zerstörung der lipoiden Membran; 4. Zerstörung der Eiweißsubstanz. Der Vf. hat zunächst die *Wrkg. des Alkohols auf Kleber* untersucht, dessen gut zermahlenes Mehl ca. 5% Albumine enthält. Die Verss. wurden wie folgt ausgeführt: In Schalen, welche 100 ccm W. u. 100 ccm A. von steigender Konz. enthalten (um je 10%), wurde je 5 g Kleber gegeben, der getrocknet und zu einem Kügelchen geknetet wurde; das Ganze wurde in den Eisschrank gebracht. Die Resultate sind im Original tabellarisch und in einer Kurventafel zusammengestellt. Bei schwacher Konz. (bis 40% A.) nahm das Gewicht des Klebers nach einigen Tagen ab; durch Behandlung mit W. wurde jedoch der Kleber in den früheren Zustand versetzt. Die Gewichtsabnahme erklärt sich durch die adstringierende Wrkg. des durch die ganze M. diffundierten A. Die W.-Absorption sinkt mit steigendem Alkoholgehalt, gleichzeitig steigt die denaturierende Kraft des A. Bei der Konz. von 60—70% werden die Eiweißstoffe so schnell denaturiert, daß letztere keine Zeit haben, W. aufzunehmen. Nachdem sie jedoch denaturiert sind, enthalten sie ebensoviel A., wie früher W. Oberhalb 70% findet wieder eine konstante und starke Gewichtsabnahme statt. Es kehren auch nach Behandlung mit W. die äußeren Eigenschaften des Klebers zurück. Der Denaturierungsgrad sinkt also oberhalb 70%. Bei ungefähr 40% beginnt die denaturierte Wrkg. des A., oberhalb 80% ist das oberflächlich denaturierte Albumin undurchlässig für Alkohol. — Über die Wrkg. des Phenols auf Kleber teilt der Vf. folgendes mit:

Konz. des Phenols:

| | |
|---|---|
| 5% | gänzlich denaturiert, homogenes, weißes, festes Äußere; Volumen unverändert, |
| 10% | stark aufgebläht, Oberfläche weiß und klebrig, innerlich wenig verändert, |
| 70% | aufgebläht, innerlich unverändert und klebrig, |
| 80% | aufgebläht, Oberfläche braun, durchsichtig und gelatinös, |
| 90—95% | wie bei 80%, Volumen weniger zugenommen. |

Am günstigsten wirkt also 5%ig. Phenol. (Folia Microbiologica, Holländ. Beiträge zur ges. Mikrobiologie **2**. 1—11. Nov. 1913. Sep. vom Vf. Hygien. Inst. d. Techn. Hochschule. Delft.) SCHÖNFELD.

**A. Bonn**, *Die Milch holländischer Kühe.* Vf. gibt die Analysenzahlen betreffend Fett- u. Extraktgehalt von 631 holländischen Kühen. Danach betrug der mittlere tägliche Milchertrag 13,08 l, bei 9,66% aller Beobachtungen lag der Fettgehalt zwischen 2,5 und 3,0%, bei 89,07% lag er bei 3,01—4,0%, bei 1,19% erreichte er 4,01—4,5%, bei 0,08% lag er zwischen 4,51 u. 5,0%. Mit Ausnahme von 10,95% aller Beobachtungen betrug der Gehalt an fettfreiem Extrakt mehr wie 8,5%. (Ann. des Falsifications **6**. 648—49. Dez. 1913. Lille. Städt. Unters.-Amt.) GRIMME.

**W. C. de Graaff** und **A. Schaap**, *Die Zersetzung der Eiweißstoffe der Milch unter Einwirkung von Milchsäurefermenten.* Im Anschluß an frühere Arbeiten (Ann. des Falsifications **6**. 149; C. **1913**. I. 1790) über die *Aldehydzahl der Milch* berichten die Vff. über ihre Unterss. betreffend die Zers. der Milcheiweißstoffe und dadurch bedingtes Anwachsen der Aldehydzahl. Es konnte festgestellt werden, daß das Anwachsen der Aldehydzahl tatsächlich auf einer durch Milchsäurefermente hervorgerufenen Proteolyse beruht; denn beim Impfen von sterilisierter, frischer Milch mit Reinkulturen von Streptococcus lactis und Bacterium casei wurde dieselbe Vergrößerung der Aldehydzahl beobachtet wie bei Milch, die mit Buttermilch versetzt war. Vff. fassen ihre Ergebnisse wie folgt zusammen: Die Aldehydzahl von Buttermilch ist höher wie die frischer Milch, eine Erscheinung, die ihre Er-

klärung in der Zers. des Milcheiweißes findet. Die in der Buttermilch sich entwickelnde Mikrobenflora verursacht diese Proteolyse. An Mikroben kommen Lactokokken und Lactobacillen in Betracht. (Ann. des Falsifications 6. 639—45. Dez. 1913. Leyden. Pharm. Lab. d. Univ.) GRIMME.

**R. Kudicke und H. Sachs**, *Über das biologische Verhalten roher und gekochter Milch (Immunisierungs- und Komplementsbindungsversuche).* Die Unters. einer Reihe von Lactosera mittels Komplementbindung ergab bei geeigneter Versuchsanordnung ein mehr oder weniger starkes Übergreifen der Rk. auf das homologe Blutserum. Zur sinnfälligen Demonstration der mit dem Blutserum reagierenden Partialantikörper sind in der Regel hohe Lactoserumdosen erforderlich, während eine Reduktion die Möglichkeit schärferer Differenzierung gewährt. Im Gegensatz zu den durch Immunisieren mit roher Milch gewonnenen Lactosera wirken die Antisera der eine $^1/_2$ Stde. lang gekochten Milch nur auf Milch, nicht auf Blutserum. Serumantisera geben bei geeigneter Versuchsanordnung auch mit homologer Milch Komplementbildung. Dieses Übergreifen der Rk. unterbleibt, wenn die Milch gekocht ist. Es gelingt durch Komplementbildung rohe und gekochte Milch zu unterscheiden. Die erhobenen Befunde finden ihre Erklärung durch das Vorhandensein coctostabiler und coctolabiler Receptoren in der Milch und die biologische Isolierung des Caseins durch den Kochprozeß. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therap. 1. Teil. **20**. 316—35. 31/12. [8/11.] 1913. Frankfurt a. M. Inst. f. exper. Therap.) PROSKAUER.

**Kálmán von Fodor**, *Über die Capronsäure des Milchfettes.* Nach Verss. des Vfs. enthält Schafmilch- und Kuhmilchfett *n-Capronsäure.* Die Frage, ob Milchfett außerdem auch *Isobutylessigsäure* enthält, scheint noch unentschieden zu sein. Erstere S. wurde dargestellt, indem 2,6 kg Butterfett mit der auch zum Verseifen bei der Phytosterinacetatprobe nach BÖMER verwendeten alkoh. KOH-Lauge verseift wurden; die Seifenlsg. wurde nach dem Vertreiben des A. angesäuert u. mit Wasserdampf destilliert, das Destillat (etwa 20 l) durch Filtrieren von den unl. flüchtigen SS. befreit, mit konz. Lauge im Überschusse versetzt, auf etwa 500 ccm eingeengt, mit $H_2SO_4$ angesäuert u. die Fettsäuren in PAe. gel. Diese Lsg. wurde nach dem Waschen mit W. mit $CaCl_2$ getrocknet u. verdunstet. Erhalten wurden 119,5 g (bei Schafmilchfett 96,7) eines Säuregemisches aus Butter-, Capron- und Caprylsäure. Es wurde fraktioniert und die Fraktion von 180—210° so lange mit der 5—6fachen Menge W. wiederholt ausgeschüttelt, bis die Buttersäure fast entfernt war. Es wurden danach aus Butter- und Schafmilchfett je etwa 10 g eines Gemisches von hauptsächlich Capron- und Caprylsäure erhalten; es wurde fraktioniert und die bei 200—207°, hauptsächlich bei 205° übergegangene S. mittels der Lösungsverhältnisse ihres Ca-Salzes in W., sowie mittels des Ca- und Ag-Gehaltes der Ca- und Ag-Salze als n-Capronsäure identifiziert. (Vgl. auch Vf., Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **26**. 225; C. **1913**. II. 1695.) (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **26**. 641—44. 1/12. [4/10.] 1913. Magyaróvár. Chem. Lab. d. Kgl. Milchwirtsch. Vers.-Stat.) RÜHLE.

**Ch. Brioux**, *Die Zusammensetzung der Äpfel und reinen Äpfelweine des Bezirkes Seine-Inférieure im Jahre 1912. Handelsäpfelweine und das Gesetz vom 28. Juli 1908.* Auf Grund eines reichhaltigen Analysenmaterials, betreffs dessen auf das Original verwiesen wird, kommt Vf. zu dem Ergebnis, daß eine Verminderung der im Gesetze festgelegten Grenzwerte in den meisten Fällen eine Streckung der Äpfelweine erlauben würde. Jedoch ist es unbedingt nötig, daß bei Weinen, die geringe Werte ergeben, Erhebungen über die klimatischen Verhältnisse

während der Ernte, das Alter des Weines und die Apfelsorte angestellt werden, um eine richtige Begutachtung zu gewährleisten. (Ann. des Falsifications 6. 664 bis 671. Dez. 1913. Rouen. Landwirtsch. Vers.-Station.) GRIMME.

**Theodor Roettgen**, *Über freie und gebundene Milchsäure im Trauben- und Obstwein.* (Vorläufige Mitteilung.) Aus 50 ccm Wein werden mittels des KUNZschen Glasperlenaufsatzes die flüchtigen SS. (200 ccm Destillat) abdestilliert. Der Destillationsrückstand wird in einem PARTHEILschen Perforationsapp. 24 Stdn. mit Ä. extrahiert. Der äth. Auszug wird nach Zusatz von 30 ccm W. vorsichtig verdunstet, die Fl. mit Barytlauge bis zur Rotfärbung (Phenolphthalein) versetzt und $^1/_4$ Stde. auf dem Wasserbade erwärmt, wobei die alkal. Rk. bestehen bleiben muß; dann wird $CO_2$ eingeleitet, auf 10 ccm eingedampft, mit 40 ccm W. in ein Kölbchen von 150 ccm Inhalt gebracht, unter Umschütteln mit 95%ig. A. bei 15° bis zur Marke aufgefüllt und filtriert. 100 ccm Filtrat werden eingedampft, verascht und wie bekannt mit $^1/_4$-n. HCl titriert. Es zeigte sich durch Vergleichsverss. mit dem MÖSLINGERschen und KUNZschen Verf., daß sich die Milchsäure dem Weine durch Ä. ohne jede Vorbereitung unmittelbar entziehen läßt. Als Beleg werden die Ergebnisse der Unterss. an 25 Traubenweinen angegeben; angeschlossen werden die Ergebnisse gleicher Unterss. an 14 Obstweinen, die im Gegensatze zu Traubenweinen neben freier Milchsäure auch gebundene enthielten. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **26**. 648—50. 1/12. [17/10.] 1913. Hohenheim. Technolog. Inst. [Vorstand: KARL WINDISCH].) RÜHLE.

**Martin**, *Die Zusammensetzung von Schafbutter.* Schafbutter ist in der Regel sehr weiß, von weicher Konsistenz und läßt sich schwer kneten und entwässern. Nachstehend die Mittelzahlen aus systematischen Unterss. während ca. $^1/_2$ Jahr mit garantiert reinen, selbst hergestellten Proben:

| Ermittelte Werte | Methode MUNTZ-COUDON | | | Offizielle Methode | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Lösl. flüchtige SS. | Unlösl. flüchtige SS. | Verhältnis $\frac{\text{lösl.}}{\text{unl.}} \times 100$ | REICHERT-MEISZL-Zahl | Unlösl. flüchtige SS. in ccm $^1/_{10}$-n.NaOH | Gesamt-flüchtige SS. in ccm $^1/_{10}$-n.NaOH |
| Mittel . | 5,26 | 0,84 | 15,6 | 28,48 | 4,40 | 23,6 |
| Maximum | 5,88 | 1,07 | 19,7 | 31,32 | 7,01 | 27,9 |
| Minimum | 4,67 | 0,67 | 11,5 | 25,65 | 2,53 | 21,6 |

| Ermittelte Werte | Offizielle Methode | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | Gesamt-flüchtige SS. als % Buttersäure | VZ. | CRISMER-Zahl | Ablenkung im Oleo-refraktometer | Brechungs-index |
| Mittel . . . | 12,5 | 231,58 | 54,86 | —29 | 1,45215 |
| Maximum . . | 14,73 | 242,60 | 59,99 | —24,5 | 1,4532 |
| Minimum . . | 11,4 | 216,31 | 47,09 | —33 | 1,4511 |

(Ann. des Falsifications **6**. 662—63. Dez. 1913. Rodez. Unters.-Amt.) GRIMME.

## Medizinische Chemie.

**Hermann Freund**, *Über Kochsalzfieber und „Wasserfehler"*. Für die Bedeutung des „Wasserfehlers" (vgl. EHRLICH, Ges. Abhandlungen über Salvarsan, Bd. 1—3) für das Zustandekommen des experimentellen Fiebers, besonders für das „Kochsalzfieber", ergeben sich auf Grund von Verss. an Kaninchen und Menschen folgende Schlüsse. Es ist möglich, durch intravenöse Injektion von NaCl-Lsgg., die mit bakterienfreiem W., bezw. RINGERscher Fl. hergestellt waren, an Kaninchen Fieber zu erzeugen. Die pyrogene Rk. ist vom individuellen Zustand (Jahreszeit, Fütterung) der Versuchstiere abhängig. Auch durch Verabreichung von NaCl per os läßt sich an Menschen u. Kaninchen Fieber hervorrufen. Eine fieberhemmende Wrkg. des Ca kann sowohl bei der oralen, wie intravenösen Zufuhr der NaCl-Lsg. festgestellt werden. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **74**. 311—17. 2/12. 1913. Heidelberg. Med. Klinik.) GUGGENHEIM.

**Julius Citron** und **Erich Leschke**, *Über den Einfluß der Ausschaltung des Zwischenhirns auf das infektiöse und nichtinfektiöse Fieber*. Es ließ sich an Kaninchen bei verschiedenen Fieberarten feststellen, daß der Angriffspunkt des fiebererregenden Agens im Zwischenhirn liegt. Ebenso wie das Zwischenhirn den Wärmehaushalt der Warmblüter unter normalen Bedingungen leitet, bewirkt es auch die Temperatursteigerung im Fieber, gleichgültig ob das fiebererregende Agens in Bakterien oder Protozoen, *Anaphylatoxin*, Kochsalz, kolloidalen Suspensionen (Paraffin) oder *Tetrahydro-β-naphthylamin* besteht. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. **14**. 379—90. 26/11. 1913. Berlin. II. Med. Klinik d. Univ.) GUGGENHEIM.

**Carl Dietsch**, *Zur funktionellen Nierendiagnostik mittels Phenolsulfophthalein*. Vf. bespricht die Resultate, welche die von ROWNTREE u. GERAGHTY eingeführte Phenolsulfophthaleinmethode zur Best. der Nierenfunktion in einer größeren Anzahl verschiedener Nephritiden ergeben hatte, und welche für eine ausgedehnte Anwendbarkeit dieses Verf. sprechen. (Ztschr. f. exper. Pathol. u. Ther. **14**. 512—26. 26/11. 1913. Greifswald. Med. Klinik d. Univ.) GUGGENHEIM.

**Fr. Rolly** und **Fr. Oppermann**, *Bemerkungen zu der Arbeit von E. Hirsch und H. Reinbach: „Die Fesselungshyperglykämie und Fesselungshyperglykosurie des Kaninchens"*. (Ztschr. f. physiol. Ch. **87**. 122; C. **1913**. II. 1697.) Es wird vor allem darauf hingewiesen, daß die Arbeit ein erneuter Hinweis auf schon Bekanntes, die Ungeeignetheit des Kaninchens für Kohlenhydratstoffwechselverss. ist. (Ztschr. f. physiol. Ch. **88**. 155—58. 27/10. [26/9.] 1913. Leipzig. Med. Klinik.) FÖRSTER.

**Oscar Kohnstamm**, *Über Elarson, besonders bei Basedowscher Krankheit*. Vf. hat in mehreren Fällen, in denen eine wirksame Arsenmedikation beabsichtigt war, so bei Perioden gehäufter Kopfschmerzen, Lichen ruber, Morbus Basedowii und Stomatitis eines anämischen Syphilitikers, mit Elarson gute Erfolge erzielt. (Die Therapie d. Ggw. **54**. 11. Heft. 2 Seiten. Nov. 1913. Königstein i. Taunus; Sep.) DÜSTERBEHN.

**Franz Trauner**, *Lokalanästhesie mit besonderer Berücksichtigung des Alypins*. Vf. berichtet über günstige Erfahrungen mit dem Alypin als Lokalanaestheticum in der Zahnheilkunde. (Österr. Zeitschr. f. Stomatologie **11**. Heft 11. 6 Seiten. Graz. Zahnärztl. Inst. d. K. K. Univ.; Sep.) DÜSTERBEHN.

## Pharmazeutische Chemie.

**Max Rehwald**, *Ein Beitrag zur Löslichkeit chemischer und pharmazeutischer Präparate.* Vf. bespricht die Abhängigkeit der Löslichkeit eines Körpers von der Temp., der Natur des Lösungsmittels etc. und gibt dann einige „Umwege" an, welche man in solchen Fällen einschlagen kann, wo es unmöglich ist, eine Lsg. auf direktem Wege zu erhalten. So gelingt es z. B., *Carmin* mit Hilfe von Borax in W. ll. zu machen und eine Lsg. von Benzoeharz in Öl zu gewinnen, indem man ein Gemisch von 50 g Öl mit 25 g offizineller Benzoetinktur unter Rühren auf 55 g eindampft. (Pharmaz. Ztg. **58**. 1047. 31/12. 1913. Berlin-Schöneberg.) DÜSTERB.

**Aufrecht**, *Untersuchungen neuerer Arzneimittel, Desinfektionsmittel und Mittel zur Krankenpflege. Wollinicum*, ein Mittel zur Behandlung schmerzender Zähne, besteht aus ca. 20% Chlf., ca. 30% A. und ca. 50% Nelkenöl. — *Yatren*, ein innerliches Desinfiziens, dürfte aus einer jodierten Oxychinolinsulfosäure bestehen und mit Griserin (ein Gemenge von 90—95% m-Jod-o-oxychinolinsulfosäure mit 5—10% $NaHCO_3$ identisch sein. — *Laxinol „Purgatif Ideal"* sind rote, himbeerartig schmeckende Bonbons, welche im Durchschnitt 0,177 g Phenolphthalein enthalten. — *Hildebrandts wundertätige Einreibung „Lebenswecker"* besteht in der Hauptsache aus einer Mischung von Terpentinöl und Salmiakgeist. — *Orientalische Haarfarbe* von MILAN BUJDICS ist eine Paste, welche 7,50% Kupferchlorür, 4,50% Eisenchlorür, 7,20% Pyrogallol, 35,50% Zucker, 2,50% Magnesia, 1,25% Essigsäure, 17,38% W., 11,50% Glycerin und außerdem Blattreste von Lawsonia inermis enthält. — *Glycerinersatz* erwies sich als ein unvollkommen invertierter Zuckersirup, der keine Spur von Glycerin enthielt. (Pharmaz. Ztg. **58**. 1035—36. 24—27/12. 1913. Berlin.) DÜSTERBEHN.

**C. Mannich** und **S. Kroll**, *Asthmatropfen. — Resiablätter.* Die von der Sternapotheke in Duisburg bezogenen Asthmatropfen bestehen aus einem Pflanzenauszug, der Glycerin und 5,13% A. enthält. Der Gehalt an Natriumsalicylat beträgt nur 4,25 g, während er nach Angabe des Fabrikanten 5 g betragen soll. Außerdem enthält das Präparat Natriumbenzoat, welches nicht als Bestandteil angegeben ist. — Die von den Onadal Laboratories, Paris, London, New York, als Entfettungsmittel in den Handel gebrachten, angeblich aus den Teilen einer Mg, Na-Salze, Algin u. Mannit enthaltenden Seepflanze bestehenden, thyreoidinfreien Resiablättertabletten bestehen zwar aus pflanzlichem Material, aber nicht aus Blätterpulver oder Seepflanzen, sondern aus gepulverten Wurzeln, Hölzern und Früchten. Wahrscheinlich ist die Ggw. von Rhabarber- und Capsicumpulver. Ferner enthält das Mittel dennoch Thyreoidin, wenigstens konnte die Ggw. organischer Jodverbb. nachgewiesen werden. (Apoth.-Ztg. **28**. 1064. 24/12. 1077—78. 31/12. 1913. Göttingen. Pharm. Lab. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

**S. Kroll**, *Parinolwachs. — Petaliasextrakt.* Das Parinolwachs wird von der „To-Kalon Manufacturing Co Ltd., Paris, London und New York", als Mittel zur Verbesserung des Teints in den Handel gebracht. Nach den Untersuchungsergebnissen ist das Präparat eine mit Rosenöl parfümierte, salbenartige M., die 95,7% Fett enthält, dem 2,8% Zinkoxyd und 1,4% W. zugesetzt sind. Wachs ist nicht vorhanden, vielmehr scheint das Fett aus Cocosfett mit einem Zusatz von etwas Paraffin oder Walrat zu bestehen. — Das Petaliasextrakt ist ein Parfüm, dessen Grundlage nicht A., sondern eine ölige, halogenfreie, hochsd. Fl. von verhältnis-

mäßig großer D. ist. (Apoth.-Ztg. **28**. 1063. 24/12. 1078. 31/12. 1913. Göttingen. Pharm. Lab. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

## Mineralogische und geologische Chemie.

**Paul Gaubert**, *Über die Änderungen der Krystallgestalt einiger während ihres Wachstums künstlich gefärbter Körper.* Vf. züchtete aus Mutterlaugen unter Zusatz von Farbmitteln (namentlich Methylenblau) Krystalle von Kaliumchlorat, Kalium- und Ammoniumperchlorat, Chlor- und Bromsilber und konstatierte, daß sich dabei nicht nur der Krystallhabitus änderte (siehe das Original), sondern auch Zwillingsbildung eintrat. Letzteres scheint zu erklären, warum in Minerallagerstätten häufig Krystallzwillinge nach demselben Gesetz zu beobachten sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences **157**. 1531—33. [29/12.* 1913.].) ETZOLD.

**G. Friedel**, *Über die durch die Brechung der Röntgenstrahlen hervorgerufenen krystallinen Symmetrien.* Vf. zeigt, daß die Dissymmetrien, welche man auf Radiogrammen von Mineralien beobachtet haben will (LAUE), nicht existieren, und daß man sie a priori auch nicht zu finden hoffen kann. Auf Radiogrammen können überhaupt nur Holoedrien und Parahemiedrien hervortreten, und zwar sind insgesamt nur 11 Symmetrien möglich, wie aus einer im Original nachzusehenden Tabelle hervorgeht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **157**. 1533—36. [29/12. 1913.].) ETZOLD.

**G. Tschernik**, *Chemische Untersuchung einiger Mineralien aus dem Ceylonschen Grant.* (Vgl. Bull. Acad. St. Pétersbourg **1913**. 721; C. **1913**. II. 1612.) Unter den vom Vf. untersuchten Mineralien von Ceylon fiel ein rundes Stück auf, welches nach dem äußeren Aussehen sehr ähnlich dem *Melinophan* gewesen ist, dessen hohe D. aber bei völliger Homogenität gegen diese Annahme sprach. Vf. beschreibt ausführlich die chemische Analyse dieses Minerales, welche ergab: $SiO_2$ 31,97%; $TiO_2$ 2,48%; $Nb_2O_5 + Ta_2O_5$ 4,03%; $ZrO_2$ 30,63%; FeO 4,50%; MnO 4,43%; CaO 9,57%; MgO 0,04%; $K_2O$ 0,32%; Na 7,50%; $H_2O$ 2,24%; F 2,36%. Diese Zus. entspricht der allgemeinen Formel: $4\{Na_2O \cdot (ZrO_2)\} + 4\{Na_2O \cdot (SiO_2)\} + \{CaO \cdot (ZrO_2)\} + (CaO)_3(Nb_2O_5) + CaO \cdot (TiO_2)_2 + CaO \cdot (SiO_2)_2 + 4CaF_2 + 4\{FeO \cdot (SiO_2)_2\} + 4\{MnO \cdot (SiO_2)_2\} + 4\{ZrO_2 \cdot (SiO_2)_2\} + 8H_2O$. Es liegt hier somit ein Mineral vor, welches dem *Wöhlerit* sehr ähnlich ist, und dessen Zus. nicht durch eine einfache Formel wiedergegeben werden kann. (Bull. Acad. St. Pétersburg **1913**. 1029 bis 1041. 1/12. [2/10.] 1913. St. Petersburg. Chem. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) FISCHER.

**A. Fersmann**, *Zur Frage über die Natur der Quarze aus Granitporphyren.* In Quarzen aus den Granitporphyren von Elba treten Bruchflächen auf, deren Ursache bisher nicht aufgeklärt war. Der Vf. gelangt hierüber zu folgenden Schlüssen: 1. Die Bruchflächen dieser Quarze gehen längs den Spaltflächen. 2. Die B. der Gleitflächen und Bruchflächen stehen in Beziehung zu der Umwandlung von $\beta$- in $\alpha$-Quarz (Umwandlungspunkt 570—575°). 3. Der Charakter dieser Erscheinung hängt zusammen mit der Abkühlungsgeschwindigkeit u. tritt am schärfsten an den Kontaktflächen auf. 4. Die leichte B. dieser Bruchflächen kann als Erkennungsmerkmal sekundärer $\alpha$-Quarze dienen. (Bull. Acad. St. Pétersbourg **1913**. 1001—6. 1/12. [13/9.] 1913. St. Petersburg. Geologisches Museum d. Akad. d. Wissensch.) FISCHER.

**W. Silbermintz**, *Über den Pickeringit vom Schtszurowgletscher.* Vf. gibt die Analysenresultate eines von TAGANZEW auf den Moränen des Schtschurowschen Gletschers (am Oberlauf des Flusses Isfara im Turkestangebirge) gefundenen Mine-

rales. Dasselbe bildet poröse, leichte Krusten und ist von den Oberflächen der Moränen leicht abtrennbar. Die Analyse ergab: $SO_3$ 37,76%; $Al_2O_3$ 11,91%; FeO 0,74%; MnO Spur; MgO 3,12%; CaO 0,37%; NiO 1,21%; CoO 0,10%; $K_2O$ 0,16%; Cl Spur; $H_2O$ 44,74%. Nach diesen Resultaten ist das betreffende Mineral ein *Pickeringit*, $MgSO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 + 24H_2O$, in welchem ein Teil des MgO durch FeO, CaO, NiO, CoO u. $K_2O$ ersetzt ist. Auffallend ist der hohe Ni-Gehalt. (Bull. Acad. St. Pétersbourg **1913**. 997—1000. 1/12. [Mai.] 1913. St. Petersburg. Univ. Mineralogisches Kabinett.) FISCHER.

**Roger C. Wells**, *Ein neues Vorkommen von Cuprodescloizit.* Das Mineral bildet in der Shattuck Arizona Mine in Bisbee, Arizona, trauben- oder nierenförmige Stalaktiten, welche auf dem Bruch dunkelbraunen Glanz und radiäre Struktur aufweisen. Über das Krystallsystem gestattete die Dünne der Einzelindividuen kein bestimmtes Urteil, SCHALLERS optische Beobachtungen sind im Original nachzulesen. Die Analyse, deren Gang angegeben wird, ergab die unten stehenden Resultate, danach wird das Mineral trotz des hohen Gehaltes an Kupfer und W. als Cuprodescloizit angesprochen u. würde das kupferreichste Glied einer Reihe bilden. Chrom wurde bis jetzt noch in keinem Descloizit gefunden. Über die wahrscheinliche Zus. der das Mineral bildenden Lsg. war ein abschließendes Urteil unmöglich, es wird aber auseinandergesetzt, daß dieselbe an Blei ärmer als an Kupfer gewesen sein dürfte.

| PbO | CuO | ZnO | $V_2O_5$ | $As_2O_5$ | $P_2O_5$ | $CrO_3$ | $H_2O$ | Unl. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 55,34 | 17,04 | 0,28 | 20,57 | 1,40 | 0,24 | 0,57 | 3,63 | 0,16 |

(Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **36**. 636—38. Dezember 1913. U. St. Geological Survey.) ETZOLD.

**Charles Palache** und **R. P. D. Graham**, *Die Krystallisation des Willemits.* Neuerdings in Franklin Furnace, N. J., gefundene prismatische, vollkommen durchsichtige, farblose oder schwach grünlichgelbe Krystalle wiesen drei neue Flächen auf und ergaben das mit dem des Phenakits fast übereinstimmende Achsenverhältnis a : c = 1 : 0,6679. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **36**. 639—44. Dezember 1913. HARVARD Mineral. Laboratory, Cambridge, Mass.) ETZOLD.

**Henry S. Washington**, *Einige Laven des Monte Arci auf Sardinien.* Vf. beschreibt von dem wenig bekannten, nicht weit vom Monte Ferru gelegenen Vulkan Rhyolithe (Perlite, Obsidiane), Trachyte, Andesite und Basalte, fügt jeweils eine größere Anzahl selbst angefertigter Analysen bei u. ordnet die Gesteine auf Grund ihrer mit angeführten mineralischen Zus. in das amerikanische System ein. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **36**. 577—90. Dezember 1913. Geophysical Laboratory, Washington.) ETZOLD.

## Analytische Chemie.

**Robert Meldrum**, *Schmelzpunktsbestimmung nach der Kugelthermometermethode.* (Vgl. Chem. News **108**. 199; C. **1913**. II. 2108.) Der Vf. berichtet über eine Reihe von Schmelzpunktsbestst. von Hammeltalg, Rindstalg, Gemischen von Stearin und Mineralöl, die nach der in der Überschrift genannten Methode ausgeführt wurden, über einen Vergleich mit den Erstarrungspunkten der betreffenden Substanzen. (Chem. News **108**. 223—24. 7/11. 1913.) SCHÖNFELD.

**N. Nikitin**, *Die Bestimmung oxydierbarer Substanzen in Mineralwässern.* Bei der Best. oxydierbarer Substanzen in Mineralwässern, welche Chloride enthalten, werden stets zu hohe Zahlen erhalten, infolge der Oxydation von freiem HCl durch $KMnO_4$. Um richtige Zahlen zu erhalten, muß diejenige Menge $KMnO_4$, welche den Chloriden äquivalent ist, in Abzug gebracht werden. Um die *Oxydation der Chloride durch $KMnO_4$* zu verhindern, wird gewöhnlich $MnSO_4$ zu der zu titrierenden Fl. zugegeben, doch dadurch wird auch die Oxydation organischer Stoffe zum Teil verhindert. Zur genauen *Best. der oxydierbaren Stoffe im W.* schlägt Vf. folgende Methode vor. Es wird ein künstliches W. hergestellt, welches dieselbe Menge Chloride, wie das zu untersuchende W. enthält. Je 100 ccm dieses W. und je 100 ccm des zu untersuchenden werden mit 15 ccm $H_2SO_4$ (1 : 4) u. 25 ccm $KMnO_4$ (0,000381 g im ccm) 10 Min. auf einem mit Kochsalz versetzten Wasserbade gekocht, mit einer titrierten Menge Natriumoxalat versetzt und der Überschuß des letzteren mit $KMnO_4$ zurücktitriert. Die Differenz der ccm $KMnO_4$ zwischen dem W. ohne organische Substanz und dem zu untersuchenden gibt die für die Oxydation der organischen Substanz verbrauchte Anzahl ccm $KMnO_4$. Die Unters. des kaukasischen Mineralwassers „Borschom" ergab wechselnde Mengen oxydierbarer Substanzen. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **45**. 1697—1700. 20/11. 1913. Chem. Lab. d. Borschomschen Mineralwässer.) FISCHER.

**R. Gauvin** und **V. Skarzynski**, *Rasche Bestimmung der verschiedenen Formen des Schwefels in biologischen Flüssigkeiten und besonders im Harn.* Der Vf. verwendet dazu das Benzidinverf. von RASCHIG. Er hat gefunden, daß die *Ätherschwefelsäuren* in Ggw. von Benzidinchlorhydrat nicht gefällt werden. Auf 20 ccm Harn (etwa 0,4—0,5 g Schwefelsäure) sind nötig 2 ccm HCl (1 : 10) zur Verhinderung des Ausfallens von Phosphaten, Oxalaten etc.; ein zu großer Überschuß von HCl verzögert die B. von Benzidinsulfat; dann fügt man 350 ccm Benzidinchlorhydratlsg. hinzu (nach RASCHIG: 40 g reines Benzidin, 50 ccm HCl [1,17], aufgefüllt mit W. auf 1000 ccm, verd. auf $^1/_{20}$), schüttelt kräftig, saugt nach 15—20 Min. ab, wäscht mit wenig Benzidinlsg., dann mit 4—5 ccm W. nach, stellt die Pumpe ab, bringt das Filter in einen 250 ccm-Kolben, wäscht mit 30 ccm W., fügt 2—3 Tropfen Phenolphthaleinlsg. zu u. titriert in der Hitze mit $^1/_{10}$-n. NaOH bis zur dauernden Rotfärbung; die Menge Schwefelsäure per Liter ist $n$ (ccm NaOH)·0,0049·50.

1. Zur Best. des Gesamtschwefels oxydiert man 20 ccm Harn mit $KClO_3$ (0,20 g) u. reiner HCl (2 ccm) u. W. (20 ccm), kocht 20 Min., fügt zur Eliminierung des überschüssigen Chlorats 1 ccm 10%ig. Zuckerlsg. zu, kocht einige Minuten, neutralisiert genau mit NaOH unter Anwendung von Lackmus, fügt 2 ccm HCl (1 : 1) zu, dann 350 ccm der Benzidinlsg. und verfährt wie oben angegeben. — 2. Gesamter oxydierter Schwefel (Sulfate und Ätherschwefelsäuren); 20 ccm Harn, 2 ccm reine HCl, 50 ccm $H_2O$; man kocht 15 Min., neutralisiert, fügt 2 ccm HCl (1 : 10) zu u. 350 ccm Benzidinlsg. usw. — 3. Sulfate. Neutralisierter Harn 20 ccm, HCl (1 : 10) 2 ccm, Benzidin 350 ccm etc. — 4. 2—3 ergibt die Ätherschwefelsäuren, — 5. 1—2 ergibt nicht oxydierten Schwefel. — Das Verf. ist bequem, rasch durchzuführen (45 Min.) und erfordert nicht mehr als 60 ccm (oder noch weniger) Harn. Eiweißhaltiger Harn muß durch Erhitzen von Eiweiß befreit werden. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **13**. 1121—27. 20/12. [14/11.] 1913.) BLOCH.

**H. Caron** und **D. Raquet**, *Über eine Bildungsweise von Realgar und ihre Bedeutung für die Trennung von Arsen und Zinn.* Umgeht man bei der Analyse eines Gemisches von Arsen- und Stannoverbb. die Lsg. des Sulfidnd. in Schwefelammonium und die Wiederfällung, indem man den $H_2S$-Nd. direkt der Einw. von h. HCl unterwirft, so löst sich wohl das Stannosulfid zu Stannochlorid, aber das

Arsensulfid erleidet eine Umwandlung, welche es in Ammoniak unl. macht, indem es nämlich vom $SnCl_2$ zu dem in $NH_3$ unl. Realgar reduziert wird:

$$As_2S_3 + 2HCl + SnCl_2 = As_2S_2 + H_2S + SnCl_4.$$

Diese Reduktion würde nicht erfolgen, wenn man die Sulfide in Schwefelammonium löst und mit HCl zers. Vermeiden läßt sich diese Fehlerquelle, wenn man die Trennung von Arsen und Goldsulfid nicht mit Ammoniak vornimmt, sondern in der Weise, daß man den in HCl unl. Rückstand wäscht, hierauf mit konz. h. $HNO_3$ behandelt, wobei das Goldsulfid ungel. bleibt, während das als Arsensäure in Lsg. gehende Arsensulfid mit Molybdänsäurereagens in der Hitze charakterisiert werden kann. — Von Antimontrichlorid wird nicht dieselbe Umwandlung des Arsensulfids hervorgerufen, dagegen von unterphosphorigsauren Salzen. — Diese Reduktion mittels $SnCl_2$ kann auch zu einer bequemen *Darstellungsweise von Realgar* verwertet werden. (Ann. Chim. analyt. appl. **18**. 432—34. 15/11. 1913. Lille.) BLOCH.

W. Schmitz, *Beiträge zur Untersuchung von Goldschwefel.* Dem elektrolytischen Verf. der *Best. des Antimons im Goldschwefel* (vgl. UTZ, Gummi-Zeitung **28**. 126; C. **1913**. II. 2059) kann der Vf. nur einen bedingten Wert zusprechen. Die Resultate sind in fast allen Fällen ca. 1,5—2%, ja bis zu 3% höher als die Theorie; das Verf. kann nur unter Einschaltung des Korrektionsfaktors von —1,6% empfohlen werden. Dagegen empfiehlt sich gerade bei Goldschwefel ein volumetrisches Verf., welches ähnlich vom Vf. zur Best. des Antimons in roten Gummiwaren empfohlen worden ist (vgl. Gummi-Zeitung **25**. 1928; C. **1911**. II. 1710). Das Verf. beruht auf der volumetrischen Oxydation des dreiwertigen Antimons mit eingestellter Kaliumbromatlsg. in fünfwertiges (vgl. I.). Die Überführung des gesamten Antimons des

$$\text{I.}\quad 2KBrO_3 + 2HCl + 3Sb_2O_3 = 2KCl + 2HBr + 3Sb_2O_5$$
$$\text{II.}\quad Sb_2S_5 + 6HCl = 3H_2S + 2S + 2SbCl_3$$

Goldschwefels in das für die Titration nötige dreiwertige wird mit starker HCl vorgenommen und erfolgt nach besonderen Verss. nach Gleichung II. (keine Abscheidung von Jod aus entjodeter Jodkalilsg. nach Vertreiben des $H_2S$). — Man wägt vom reinsten, bei 100° getrockneten $KBrO_3$ 2,7850 g ab und füllt zu einem Liter auf. So entspricht 1 ccm = 6 mg Antimon; die Haltbarkeit dieser alle ½ Jahre mit Seignettesalz zu überprüfenden Lsg. ist eine ausgezeichnete. — Man wägt von dem bei 60° getrockneten Goldschwefel 0,5 g ab und löst mittels konz. HCl (1,19) unter gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade, setzt das Erwärmen so lange fort, bis die Prüfung mit Bleipapier auf $H_2S$ vollständig negativ wird, fügt dann zur konz. Lsg. eine ausreichende Menge Weinsäurekrystalle, verd. mit W. u. filtriert vom ausgeschiedenen Schwefel, resp. von $SiO_2$ durch ein dichtes Filter ab, so daß kein Schwefel in das Filtrat mitgerissen wird. Man fügt nach gründlichem Auswaschen zum Filtrat noch einige ccm konz. HCl u. titriert in der Kälte, wenn Methylorange als Indicator benutzt wird, in der Wärme bei Anwendung von Indigolsg. nach NISSENSON. Eine Übertitration macht sich sofort durch eine intensive Gelbfärbung bemerkbar. Gegen Ende der Titration lasse man langsam Tropfen für Tropfen in die Fl. einfließen, um den letzt erwähnten Fehler auszuschalten. Der Umschlag von Rot nach Farblos ist unverkennbar und scharf. — Das vom Goldschwefel event. mitgeführte Antimonoxyd ist bei dieser Arbeitsweise nicht berücksichtigt.

Hinsichtlich der Bestimmung des freien Schwefels in Goldschwefel liegt kein unmittelbares Bedürfnis vor, für das Extraktionsmittel Schwefelkohlenstoff einen Ersatz zu suchen.

Folgendes *Verf. der Trennung von Blei und Antimon in Gummiwaren* hat sich vornehmlich dort bewährt, wo neben viel Antimon wenig Blei vorhanden ist, so in Regeneraten. Antimon wird in einer gesonderten Einwage bestimmt. Dann wird wie gewöhnlich 1 g der Kautschukmischung abgewogen, nach FRANK-MARCKWALD vorsichtig verascht und geglüht; die in HCl nicht l. Anteile werden abfiltriert, in das Filtrat wird $H_2S$ eingeleitet, nachdem die Lsg. mit Ammoniak neutralisiert und wieder mit HCl schwach sauer gemacht worden ist. Die vereinigten Ndd. von PbS und $Sb_2S_3$ werden abfiltriert und ausgewaschen. Dann wird das Filter mit den Ndd. in eine Porzellanschale übergeführt und das Sulfidgemisch in einer Mischung von 15 g $H_2O$ + 4 ccm $HNO_3$ (1,40) + genügend (etwa 3 g) Weinsäure unter schwachem Erwärmen auf dem Wasserbade gel., vom ungel. Schwefel durch ein kleines Filter filtriert u. gründlich nachgewaschen, das Filtrat mit 4 ccm konz. $H_2SO_4$ versetzt, zu der w. Lsg. das doppelte Volumen A. gefügt u. das Bleisulfat gewogen.

Im Anhang bemerkt UTZ, daß mit dem von SCHMITZ empfohlenen volumetrischen Verf. recht gute Resultate erzielt werden mögen, daß aber auch die elektrolytische Best. des Antimons für die Praxis ganz gut brauchbar ist. (Gummi-Zeitung **28**. 453—55. 19/12. 1913.) BLOCH.

**F. Bourion** und **A. Sénéchal**, *Über die Bestimmung des Chroms durch Oxydation in alkalischer Lösung.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **157**. 287; C. **1913**. II. 1167.) Die Methode zur Best. des Chroms besteht bekanntlich darin, die Lsg. des Chromsalzes mit Natronlauge zu versetzen, bis sich das ausgeschiedene Oxyd wieder gelöst hat, die Lsg. alsdann durch $H_2O_2$ in der Kälte zu oxydieren, den $H_2O_2$-Überschuß durch Kochen zu zerstören, die gebildete Chromsäure in schwefelsaurer Lsg. durch eine bekannte Menge Ferrosulfat zu reduzieren und den Überschuß an letzterem durch $KMnO_4$ zu bestimmen. Eine systematische Nachprüfung dieses Verf. ergab, daß dasselbe genaue Resultate liefert, wenn das Chrom allein oder in Verb. mit Fe vorhanden ist. Die Zers. des überschüssigen $H_2O_2$ wird durch die Ggw. von $Na_2SO_4$ wesentlich erleichtert. Die Methode ist in Ggw. von Ni, Co u. Mn ungenau. (C. r. d. l'Acad. des sciences **157**. 1528—31. [29/12.* 1913].) DÜSTERBEHN.

**A. Goske**, *Über die Bestimmung der Reichert-Meißlschen und der Polenskeschen Zahl.* Zwei Beststs. stimmen nicht immer gut überein, trotz größter Sorgfalt bei der Ausführung; die Ursache hierfür ist zum Teil in der Verseifung aus freier Hand zu suchen, die infolge der wechselnden Temp. ungenau ist. Haupterfordernis für richtige Verseifung ist das Einhalten einer bestimmten Endtemperatur, die Vf. mit einem gewöhnlichen Thermometer zu 195°, mit einem besonderen Thermometer, dessen Hg völlig in die Fl. eintaucht, zu 215° bestimmt hat. Zur Anwendung eines Thermometers ist ruhiges Sieden erforderlich. Vf. erreicht dies in einem von ihm konstruierten doppelschaligen, halbkugeligen Luftbade, das an Hand einer Abbildung nach Einrichtung und Handhabung beschrieben wird. Der App. ist von WARMBRUNN, QUILITZ & Co. in Berlin, N.W. 40, zu beziehen. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **26**. 651—52. 1/12. [16/10.] 1913. Mülheim a. d. Ruhr. Chem. Unters.-Amt.) RÜHLE.

**M. Tortelli** und **A. Ceccherelli**, *Methode zur Bestimmung des Glycerins in den „technischen Glycerinen" und in den „Unterlaugen der Seifensiedereien".* Die vom „internationalen Komitee" festgelegten Methoden zur *Glycerinbest.* wurden nachgeprüft. Die *Acetylierungsmethode* hat sich dabei als unbrauchbar erwiesen, dagegen gibt die *Dichromatmethode* in allen Fällen richtige Resultate, ist aber in der vom Komitee angegebenen Ausführung zu umständlich. Es wird deshalb eine

abgeänderte Form der Dichromatmethode vorgeschlagen, die ebenfalls auf alle glycerinhaltigen Erzeugnisse anwendbar, aber bequemer ist und weniger Zeit erfordert. (Chem.-Ztg. **37**. 1505—6. 9/12.; 1573—74.; 23/12. 1913 und **38**. 3—5. 1/1. 28—31. 6/1. u. 46—48. 8/1. 1914.) JUNG.

**M. Rigaud**, *Praktische Verwertung der polarimetrischen Stärkebestimmung der Gerste im Großbetrieb.* (Vortrag auf der 37. ordentlichen Mitgliederversammlung der Wissenschaftlichen Station für Brauerei, München.) Der Vf. bespricht die polarimetrischen Stärkebestimmungsmethoden und die praktische Verwertung der Stärkezahlen bei der Bewertung der Gerste in Betriebslaboratorien. (Ztschr. f. ges. Brauwesen **36**. 605—11. 29/11. 1913.) SCHÖNFELD.

**L. G. Langguth Steuerwald**, *Über die Konstante der Inversionsmethode Clerget-Herzfeld.* (Vgl. Archief voor de Suikerindustrie in Ned.-Indii **1913**. 1383.) Die Konstante der CLERGET-HERZFELDschen Inversionsmethode besteht aus der Summe der Rechtsdrehung bei 20° des Normalgewichtes Saccharose in 100 ccm und der Linksdrehung der invertierten Lsg. (nach HERZFELD) von der gleichen Konzentration bei 0°. Eine Lsg. von 26 g Saccharose ergibt so 100 + 42,66. Der Vf. erhielt dagegen eine Linksdrehung von —43,05. Die Konstante beträgt demnach 143,05. In Anbetracht dessen hat der Vf. eine Tabelle für die modifizierte Konstante für verschiedene Konzentrationen u. Tempp. ausgearbeitet. (Mededeel. van het Proefstation voor de Java-Suikerind., aus dem Archief voor de Suikerind. in Ned.-Indii **1913**. 295—304. Sep.) SCHÖNFELD.

**J. Laborde**, *Das Drehungsvermögen der Lävulose und des Invertzuckers. Anwendung auf die Untersuchung zuckerhaltiger Nahrungsmittel.* Vf. bespricht zunächst die Verschiedenheiten der Literaturangaben über die Drehung von Lävulose und Invertzucker. Sie sind einerseits zurückzuführen auf unreines Material, anderseits auf nicht genügende Beobachtung der Multirotation der hergestellten Lsgg. Auf Grund exakter Beststs. der Drehung von Invertzuckerlsgg., die teils durch Invertierung von Rohrzucker mit Sucrase, teils mit HCl hergestellt waren, legt Vf. die Werte für $[\alpha]_D$ für Invertzucker fest zu —20,3°, für Lävulose zu —93,6° (bei 20°). Diese Werte stimmen sehr gut mit den von MUTTELET gefundenen überein (Ann. des Falsifications **6**. 138; C. **1913**. I. 1787). In einer zweiten Versuchsreihe wird der Nachweis geführt, daß erst ca. 1 Stde. nach erfolgter Invertierung mit nachfolgender Abkühlung und Neutralisation der wahre Drehungswert erreicht ist. Arbeitet man bei der Ablesung mit anderen Tempp. wie genau 20°, so beträgt der Wert für Lävulose $[\alpha]_D = -93{,}6° \pm 0{,}64\,t$, für Invertzucker $= -20{,}3° \pm 0{,}32\,t$.

*Verminderung der Multirotation der Lävulose.* Bekanntlich bewirkt ein geringer Gehalt an freiem Alkali bei Lävuloselsgg. die Aufhebung der Multirotation. Denselben Effekt konnte Vf. erreichen mit einem Gehalte an 2,5‰ freier HCl. Es ist deshalb vollkommen überflüssig, die Lsg. vor der Polarisation zu neutralisieren, wenn man mit genannter Säurekonzentration invertiert. — *Einfluß der Caramelisierung.* Teilweise Caramelisierung setzt die Drehung von Lävuloselsgg. herab, während Invertzucker unter gleichen Verhältnissen sich nur unbedeutend caramelisiert. Verss. ergaben, daß durch Behandlung mit Tierkohle alle Zersetzungsprodd. entfernt werden, so daß nur die Drehung der Lävulose zum Ausdruck kommt. — *Untersuchung zuckerhaltiger Nahrungsmittel.* Mit geringen Ausnahmen besteht der reduzierende Zucker der Früchte in der Hauptsache aus Lävulose, während Glucose nur in Spuren vorkommt. Dem gegenüber muß gesagt werden, daß sich Glucose während der Verarbeitung bilden kann, so daß also ein gewisser Gehalt an ihr in zuckerhaltigen Nahrungmitteln gestattet sein muß. Die Grenzen für diesen Gehalt

lassen sich gut aus der BLAREZschen Formel für Wein ableiten, d. h. man bestimmt das Verhältnis $P$ = Gewicht reduzierender Zucker vor der Inversion in 100 g: $\alpha$ = Drehung (Saccharimeter) von einer Lsg. von 100 g in 1 l W. unter normalen Verhältnissen ergibt sich hierfür bei 15° der Wert —4,95, bei 20° —5,33, bei 25° —5,78. Bei der erlaubten Grenze von 10% Glucose berechnet sich hieraus für: $\frac{P}{\alpha}$ der Wert 8,3. Vf. zeigt an einem Beispiel, daß sich mit genannter Zahl leicht Verfälschungen mit Glucose nachweisen lassen. Für Ablesungen bei anderen Tempp. wie 20° wird eine Korrektionsmethode angegeben. Dieserhalb sei auf das Original verwiesen. (Ann. des Falsifications 6. 650—60. Dez. 1913. Bordeaux. Landwirtsch. u. Weinversuchsstation.) GRIMME.

**Paul Sack**, *Erfahrung mit der Harnsäurebestimmung im Blut von Ziegler.* Eine kritische Nachprüfung der Methode von ZIEGLER (Münch. med. Wchschr. 1913) ergab bei Menschenseris in fast allen Fällen zu niedrige Werte. Der vom $CuSO_4$ gefällte Nd. enthält neben Harnsäure noch andere Substanzen, so daß in sicher harnsäurefreiem Blut Werte bis zu 0,0037 g erhalten werden konnten. (Ztschr. f. exper. Pathol. u. Ther. 14. 445—47. 26/11. 1913. Berlin. II. Med. Klinik d. Univ.) GUGGENHEIM.

**M. Fritzsche**, *Die Prüfung von tierischen Fetten auf Phytosterin.* Das Verf. von MARCUSSON u. SCHILLING (Chem.-Ztg. 37. 1001; C. 1913. II. 1256) wurde derart abgekürzt, daß es in etwa 2 Stdn. ausführbar ist. Es werden 50 g geschmolzenes und filtriertes Fett in einem Becherglase von 150 ccm Inhalt mit 20 ccm 1%ig. alkoh. Digitoninlsg. versetzt und bei 60—70° 5 Min. lang lebhaft damit gerührt. Bei fl. und halbweichen Fetten wird dann sofort durch eine leicht durchlässige, in einen BÜCHNERschen Nutschentrichter von 50 mm Durchmesser eingelegte Filterscheibe unter Saugen filtriert und der Rückstand mit Ä. gewaschen. Bei festen Fetten muß die noch w. Fl. mit 20 ccm Chlf. versetzt werden. Das Digitonid wird dann etwa 5 Min. bei 30—40° getrocknet u. mit 2 ccm Essigsäureanhydrid etwa 5 Min. im Sieden erhalten. Die Lsg. wird durch Watte filtriert, verdunstet und wie üblich aus absol. A. umkrystallisiert. Es empfiehlt sich, die dabei erhaltenen Krystallisationen auf poröser Tonplatte zu trocknen. Ggw. von Paraffin stört nicht; es wurden stets normale F.F. der Acetate erhalten, auch bei absichtlich großem Paraffinzusatz zum Fette. Die F.F. der Acetate fallen so aus, daß man bereits nach der 2. und 3. Krystallisation entscheiden kann, ob reines tierisches Fett vorliegt. (Vgl. auch KLOSTERMANN, S. 78.) (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel 26. 644—48. 1/12. [15/10.] 1913. Cleve. Staatl. Chem. Unters. Amt f. d. Auslandsfleischbeschau.) RÜHLE.

**Wilhelm Arnold**, *Kürzere Mitteilungen aus der Praxis.* I. Zum Farbstoffnachweis in Speisefetten. Talgige oder bei hoher Temp. ausgeschmolzene Fette erteilen beim Ausschütteln ihrer Lsg. in PAe. (1 Raumteil Fett in 2 Raumteilen PAe.) mit konz. HCl (1,19) dieser unter Umständen eine gelbbräunliche Färbung, die aber auf Zusatz einiger Tropfen $SnCl_2$-Lsg. (SOLTSIENsches Reagens) nicht verschwindet, im Gegensatze zu einem in der Speisefettindustrie verwendeten gelben Teerfarbstoffe. — II. Zum Sesamölnachweis in Margarinen, die salzsäurerötende Farbstoffe enthalten. Die hierbei nach den Entwürfen zu Festsetzungen über Lebensmittel, Heft 2: Speisefette, vorgeschriebene Ausschüttlung des Farbstoffes mit HCl wird vermieden, wenn der HCl kleine Mengen $SnCl_2$-Lsg. (SOLTSIENsches Reagens) zugesetzt werden (0,1 ccm auf 100 ccm HCl, D. 1,19). III. Butter mit auffallend niedrigem Oleingehalt. Refraktion

bei 40° 40, VZ. 235,0, REICHERT-MEISZLsche Zahl 32,0, Jodzahl 21,6, POLENSKEsche Zahl 2,5, Säuregrad 8,1, Wasser 15%. Die Butter war unverdorben und unverfälscht; sie fiel durch ihre verhältnismäßig stark bröcklige Beschaffenheit auf. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **26**. 654—56. 1/12. [21/10.] 1913. München. Lab. d. Kgl. Unters.-Anst.) RÜHLE.

**C. Stiepel**, *Die Bestimmung des verseifbaren Gesamtfettes in Fetten und Ölen aller Art.* Bei dem in den „Einheitsmethoden zur Untersuchung von Fetten und Ölen" angegebenen Weg zur Best. des verseifbaren Gesamtfettes wird die Voraussetzung gemacht, daß das Untersuchungsobjekt keine alkalibindenden Substanzen enthält, welche als Fett im Sinne der Verwertung der Seifenindustrie nicht ausgesprochen werden können. Diese Voraussetzung ist für dunkle Abfallfette und Öle unzutreffend; letztere enthalten wechselnde Mengen harzartiger, alkalibindender Substanzen. Der Vf. schlägt deshalb den folgenden einheitlichen Untersuchungsgang vor. Es werden ermittelt: freie Fettsäure, Unverseifbares, verseifbare Gesamtfettsäure; zur Best. dieser werden 5 g Fett mit 50 ccm A. und 10 ccm 10%ig. NaOH verseift, der A. verdampft und die Seife bei 120° getrocknet. Die mit verd. S. abgeschiedenen Fettsäuren werden in 100 ccm PAe. gel. Aus der PAe.-Lsg. setzen sich die dunklen harzartigen Prodd. ab. Weiter verfährt man nach den Beststs. der „Einheitsmethoden". Fettsäuren unter Abzug des Unverseifbaren ergeben die verseifbare Gesamtfettsäure. (Seifensieder-Ztg. **40**. 585—86. 28/5. 1913.) SCHÖNFELD.

**Heinrich Loebell**, *Zur Bestimmung des Seifengehaltes konsistenter Fette.* Der Vf. bemerkt, daß die von MARCUSSON (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **20**. 43; C. **1913**. I. 1365) beschriebene Methode zur Ermittlung des Seifengehaltes in konsistenten Fetten von ihm, unabhängig von MARCUSSON, ausgearbeitet wurde. Der Vf. hält die Methode zur Unters. von Fetten mit hohem Tropfpunkte für ungeeignet. (Seifensieder-Ztg. **40**. 589. 28/5. 1913.) SCHÖNFELD.

**J. Marcusson**, *Die Bestimmung des Seifengehaltes konsistenter Fette.* (Vgl. LOEBELL, vorstehendes Referat.) Der Vf. weist die Prioritätsansprüche LOEBELLs und dessen Einwände gegen die Methode MARCUSSON (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **20**. 43; C. **1913**. I. 1365) zurück. (Seifensieder-Ztg. **40**. 1417—18. 24/12. 1913.) SCHÖNFELD.

**Casimir Strzyzowski**, *Zur Bestimmung von Urineiweiß auf zentrifugalem Wege.* Es wird für die *zentrifugale Eiweißbestimmung* eine rationell angewandte Schleudermaschine (Elektromotorzentrifuge) mit genau calibriertem Sedimentmesser beschrieben, deren Konstruktion unter Berücksichtigung folgender Erfahrungen vorgenommen ist: 1. Bei gleicher Achsendrehung und gleicher Temp. wächst das Volumen des Harneiweißnd. mit der Flüssigkeitsdichte. 2. Bei gleicher Achsendrehung u. gleicher Flüssigkeitsdichte steht das Volumen des Nd. im umgekehrten Verhältnisse zu der Temp. Als Geschwindigkeitsnorm wurden 2000 tour/min angenommen; die Umlaufsdauer betrug genau 15 Min. Da bei Albuminurien Harndichten über 1,03 äußerst selten vorkommen, wird der Harn durch Kochsalzzusatz auf das spez. Gew. 1,030 gebracht. Außerdem wird eine Zinksulfatlsg. von der D. 1,30 zugesetzt. Die Ergebnisse differieren je nach dem Eiweißgehalte höchstens um ±0,005 bis 0,065%. Das Verf. beansprucht alles in allem 30 Min. Es können gleichzeitig 4 quantitative Beststs. ausgeführt werden. (Ztschr. f. physiol. Ch. **88**. 25—37. 14/10. [22/8.] 1913. Lausanne. Univ.-Lab. f. physiol. u. gerichtl. Chem.) FÖRSTER.

**R. V. Stanford**, *Indigobildende Substanzen im Harn („Harnindican"). II. Mitteilung. Neue qualitative Proben.* Bei *Prüfung des Harns auf indigobildende Substanzen* kommen als hauptsächliche Fehlerquellen in Betracht: Farbunterschiede der Indigolsgg. von Blau bis Rot und rasche Entfärbung der Lsgg. Zur Vermeidung dieser Fehler wird absolut reines Chloroform und als bestes Oxydationsmittel *Wasserstoffsuperoxyd* empfohlen; Wasserstoffsuperoxyd darf nicht im Überschuß angewandt werden. Eine weitere Gefahr der Überoxydation, die durch Ggw. von Luft bedingt ist, wird durch Durchleiten von Kohlendioxyd beseitigt. Auch die Probe nach der Isatinmethode läßt sich durch Entfernen der Luft verbessern. (Ztschr. f. physiol. Ch. **88**. 47—55. 14/10. [11/9.] 1913. Cardiff. City Mental Hospital.) FÖRSTER.

**L. Lematte**, *Beitrag zum Studium des Stickstoffumsatzes. Neue Methoden zur Bestimmung des Harnstoffs, des Ammoniaks, der Aminosäuren.* Die Best. dieser 3 Harnbestandteile erfolgt in 2 Harnportionen. In der einen (A) werden nach Ausfällung des $NH_3$ mit Phosphorwolframsäure und $MgCl_2$ der Harnstoff mit NaOBr und die Aminosäuren formoltitrimetrisch bestimmt. Die andere (B) wird mit Pb-Essig gefällt und im Filtrat die Summe Harnstoff + $NH_3$ — Stickstoff mit NaOBr ermittelt. Die Differenz von B- und Harnstoff-N ergibt den $NH_3$-N. Zur Best. des Harnstoff-N in A werden 30 ccm Harn mit 50 ccm 30%ig. Phosphorwolframsäure und 4 g $MgCl_2$ versetzt, auf 100 ccm verd., der abdekantierte Nd. filtriert und 10 ccm des Filtrats = 3 ccm Harn zur N-Best. mit NaOBr verwendet. 50 ccm des Filtrats werden mit 50 ccm n-NaOH versetzt, filtriert und in 66 ccm = 10 ccm Harn die Aminosäuren gegen Phenolphthalein formoltitriert. Ist die Summe $NH_3$ + Aminosäuren — N größer als 4 g N pro Liter, so hat man für jedes g N 10 ccm Phosphorwolframsäure und 0,1 g $MgCl_2$ mehr zu nehmen. (Bull. d. Sciences Pharmacol. **20**. 577—84. Oktober. 647—59. November 1913. Paris) GUGGENHEIM.

**R. Spallino**, *Neue Methode der Bestimmung des Nicotins in Gegenwart von Ammoniak.* Die Best. gründet sich auf die Tatsache, daß Nicotin mit *Pikrinsäure* ein Dipikrat bildet, welches in wss. Lsg. neutral reagiert, in alkoh. Lsg. dagegen sauer und in letzterer Lsg. zur Neutralisation 1 Äquivalent S. braucht, während sich Ammoniak in beiden Lösungsmitteln normal verhält. Zur Neutralisation von ein Mol. $NH_3$ und ein Mol. Nicotin sind also in wss. Lsg. drei, in alkoh. Lsg. nur zwei Mol. Pikrinsäure nötig. Aus der Differenz der in beiden Fällen benötigten Säuremengen ergibt sich demnach die vorhandene Nicotinmenge. Vorverss., ob sich Nicotin überhaupt titrimetrisch mit Pikrinsäure bestimmen läßt, lieferten die besten Resultate (Tabelle s. Original). Zur Ausführung der Best. benötigt man einer gesättigten wss. Pikrinsäurelsg. und einer $^1/_{20}$-n. Barytlsg. Die zu untersuchende Lsg. wird mit einer gemessenen Menge Pikrinsäurelsg. im Überschuß versetzt, die Fl. in zwei Teile geteilt und beide getrennt zur Trockne eingedampft. Der eine Teil wird mit W. aufgenommen, von unl. Pikrat abfitriert u. mit Baryt und Lacmoid zurücktitriert. Der andere Teil wird in A. gelöst und ebenfalls mit Baryt zurücktitriert. Aus der Differenz berechnet sich dann der Gehalt an Nicotin. Von dem Vf. an Lsgg. von bekanntem Nicotingehalt vorgenommene Kontrollverss. ergaben zufriedenstellende Resultate. Durch besondere Vorverss. wurde der Nachweis erbracht, daß bei dem durch das Verf. bedingten Eindampfen der Lsgg. Verluste an Nicotin, bezw. $NH_3$ ausgeschlossen sind. Zur Best. des Nicotins im Tabak wird eine bestimmte Menge Tabak (1,5—3,5 g) mit Magnesiamilch im Wasserdampfstrom destilliert, das Destillat in einer gemessenen Menge Pikrinsäurelsg. (50—100 ccm) aufgefangen und dann wie oben weiter verfahren. (Gazz. chim. ital. **43**. II. 493—500. 30/10. 1913.) CZENSNY.

**L. Archbutt**, *Die Vorbereitung des Kautschuks für die Analyse.* Vf. beschreibt ein kleines, mit der Hand zu betreibendes *Walzwerk zum Zerkleinern von Kautschukproben.* Näheres ist den Abbildungen u. der Beschreibung des Originals zu entnehmen. (The Analyst **38**. 550—54. Dez. 1913.) ALEXANDER.

**H. Kantorowicz**, *Über Erdöl und Erdwachs.* Die Unsicherheit der *Asphaltbest.* mit Alkoholäther beruht auf der schweren Entfernbarkeit von Öl, bezw. Ceresin. Der so gefällte Weichasphalt ist nicht identisch mit dem technischen Goudronweichasphalt. Essigsaures Äthyl, bezw. Propyl ermöglicht die quantitative Zerlegung von Erdöl in Öl, Paraffin, Ozokerit und Asphalt ohne störende Nebenrkk., sowie die Wertbest. von Ceresin, Asphalt u. Vaseline. Die geringen Unterschiede im ursprünglichen Asphaltgehalt von Zylinderölen im Gegensatz zu den großen Unterschieden in der Praxis lassen die quantitative Prüfung der Öle auf die Fähigkeit, unter bestimmten Bedingungen neuen Asphalt zu bilden, ratsam erscheinen. Die Fällung von Asphalt mittels Normalbenzins wird durch Essigäther nicht entbehrlich gemacht. Erstere Methode würde genauer werden, wenn man nach Weinstein n-Hexan oder ein enger geschnittenes Normalbenzin von eng begrenztem spezifischen Gewicht verwendete. (Chem.-Ztg. **37**. 1394—96. 13/11. 1438—41. 22/11. 1565—67. 20/12. 1594—95. 24/12. 1913.) JUNG.

**Bertram James Smart**, *Einige Beobachtungen über den Abelwärmetest.* Vf. geht auf einige Differenzen ein, die sich bei den Verss. von EGERTON (Journ. Soc. Chem. Ind. **32**. 331; C. **1913**. II. 908) gegenüber den Beobachtungen von ROBERTSON und SMART (l. c.) ergeben haben. Im Indicator geht neben der Abspaltung von Jod die reversible Rk. $2KOH + J_2 = KJ + KOJ + H_2O$ vor sich; auf die Dauer bis zum Eintritt der Bläuung sind Größe des Gefäßes und Reaktivität der Glasoberfläche (Alkalität) von Einfluß. Das leicht abspaltbare $NO_2$ ist in der Schießbaumwolle nicht in Form von $HNO_3$ absorbiert. Ein wesentlicher Unterschied zwischen der Jod- und der Naphthylaminreaktion liegt darin, daß erstere auf Oxydation, letztere auf Diazotierung beruht, so daß NO, $N_2O_3$, $NO_2$ und $HNO_3$ verschieden wirken. Auf ein Dissoziationsgleichgewicht läßt sich die Abspaltung und Absorption von $NO_2$ durch die zu untersuchenden Proben nicht zurückführen. Schließlich betont Vf. noch den großen Einfluß, den der physikalische Zustand der Explosivstoffe auf ihr Verhalten beim Abeltest ausübt. (Journ. Soc. Chem. Ind. **32**. 967. 31/10. 1913.) HÖHN.

## Technische Chemie.

**H. Polz**, *Ein Schlußwort zum Kolloidtonreinigungsverfahren.* Vf. hält seine Kritik des Verf. von ROHLAND (Färber-Ztg. **24**. 461; C. **1913**. II. 2176) aufrecht. (Färber-Ztg. **24**. 485—86. 15/11. 1913.) HÖHN.

**M. Desmarets**, *Verfahren zur Herstellung von Ammoniumsulfat mittels des in den Teerdestillationsgasen enthaltenen Schwefels und Ammoniaks.* Kurze Angaben über die Verff. von FELD und von BURKHEISER. (Revue générale de Chimie pure et appl. **16**. 405—11. 28/12. 1913.) BLOCH.

**E. Zschimmer**, *Einführung von Fluor in optische Gläser.* (Sprechsaal **46**. 770. 11/12. 1913; Silicat-Ztschr. **1**. Heft 6; Glaswerk SCHOTT u. Gen., Jena. — C. **1913**. II. 2010.) BLOCH.

**K. Haerting**, *Das Verhalten von Ultramarin in Zementwaren.* Die mit Ultramarin, auch den besten Marken, gefärbten Zementwaren neigen zu Ausschlag, Flecken, ja zu Hautrissen und Loslösen vom Hinterfüllungsmörtel. Bei der Analyse läßt sich nichts Nachteiliges feststellen; nur läßt der Erfahrung nach ein größerer Kieselsäuregehalt auf besseres Verhalten schließen. Im Laufe von Jahren setzt sich, besonders in den Tropen, Ultramarin mit Zement derart um, daß die Farbe, hauptsächlich im Inneren, völlig verschwindet. Ein in den Tropen beobachteter schimmelähnlicher Krystallbelag erwies sich als fast reines *Natriumsulfat.* Mit Ultramaringrün gefärbte Steine verhielten sich ebenso. Es ist nicht unmöglich, daß durch den Sauerstoff der Luft, vielleicht in Verb. mit der Lichtwrkg., das Ultramarin nur an der Oberfläche erhalten bleibt, während im Inneren des Zementmörtels Sauerstoff den Schwefel des Ultramarins zu oxydieren vermag und in Form von Sulfaten als Ausschlag auf der Oberfläche erscheinen läßt. — Durch Mischen von Ultramaringrün mit Gelb erhaltenes Zementgrün ist nicht sonnenlichtbeständig. — Die leichte Reaktionsfähigkeit des Ultramarinschwefels mit Sauerstoff weist auf kolloide Verteilung oder Lsg. desselben und dadurch bedingte Färbung hin. (Ztschr. f. angew. Ch. **26**. 800. 16/12. [17/10.] 1913. Markranstädt.) BLOCH.

**Kurt Lubowsky**, *Zur Polarisation des Eisens im Beton.* Gelegentlich einer Unters. über den Einfluß elektrischer Ströme auf Eisenbeton wurde nach Abschalten der Spannung eine beträchtliche Polarisation der Versuchsblöcke festgestellt. Dieselbe betrug anfänglich fast 4 Volt, die angerostete Elektrode war Anode. Im Verlaufe mehrerer Stunden sank die Spannung, auch bei Messung nach dem Kompensationsmethode, und zwar zunächst rasch, dann sehr langsam. (Ztschr. f. Elektrochem. **19**. 931—38. 1/12. [4/10.] 1913. Danzig-Langfuhr. Elektrotechn. Inst.) SACKUR.

**Fritz Schöllhorn**, *Beiträge zur Frage der Brauwasserenthärtung.* (Vortrag auf der 37. ordentlichen Mitgliederversammlung der Wissenschaftlichen Station für Brauerei, München.) Der Vf. berichtet über die in der Brauerei Haldengut-Wintertur gemachten Erfahrungen auf dem Gebiete der Brauwasserenthärtung. (Ztschr. f. ges. Brauwesen **36**. 585—92. 22/11. 1913.) SCHÖNFELD.

**Fritz Hayduck**, *Die technische Verwertung der Bierhefe.* Darlegung der bisher auf dem Gebiete der Hefeverwertung erzielten Ergebnisse (Entbitterung der Hefe, Bereitung von Hefeextrakten, Anwendung als medizinische Hefe, Hefetrocknung, besonders zu Fütterungszwecken, Nährhefe usw.). (Chem. Ind. **36**. 783—87. 15/12. 1913. Berlin.) BLOCH.

**C. Niegemann**, *Einfluß von Kälte auf Leinöl und Leinölfirnis.* Leinöl und Leinölfirnis werden durch Gefrieren in ihren Eigenschaften nicht beeinträchtigt. Auch bleibt nach dem Wiederauftauen des Öles keine Beeinträchtigung bestehen. Anstriche, welche mit solchen Ölen angefertigt worden sind, verlieren nicht an Geschmeidigkeit und Haltbarkeit. Eher kann die Qualität eine Verbesserung erfahren, z. B. wenn die sich aus Leinöl durch Kälte ausscheidenden Schleimstoffe unter 0° abfiltriert werden. Bei stark resinathaltigen (über 10% Resinat enthaltenden) Leinölfirnissen treten schon bei geringem Frost die für das Resinat charakteristischen Ausscheidungen auf; der Firnis bildet dann eine trübe, unansehnliche M.; beim Auftauen l. sich die Resinate wieder auf. Auch in diesem Fall würde die in der Kälte vorzunehmende Abtrennung der Ausscheidungen eine Verbesserung der Qualität bedeuten. (Farbenzeitung **19**. 596—97. 13/12. 1913. Chem. Inst. von DR. NIEGEMANN u. DR. KAYSER, Cöln.) BLOCH.

P. Sisley, *Theorie der Färbung.* Bericht über den gegenwärtigen Stand der chemischen, kolloidchemischen, elektrischen u. physikochemischen Theorien. (Chem.-Ztg. **37**. 1357—58. 1379—80. 11/11. 1913.) HÖHN.

W. Zänker und Paul Weyrich, *Beiträge zur Beurteilung der Haltbarkeit und Lagerfestigkeit von Schwefelschwarzfärbungen.* In fast allen Fällen, wo bei Färbungen mit *Schwefelfarbstoffen* Faserschwächung aufgetreten war, konnte deren Ursache in dem Vorhandensein von *Schwefelsäure* oder zum mindesten in einer stark sauren Rk. der Ware festgestellt werden (vgl. EPPENDAHL, Färber-Ztg. **22**. 44. 64. 100. 126. 145. 166; C. **1911**. I. 1899). Die Art, wie sich verschiedene Färbungen mit Schwefelfarbstoffen, speziell schwarzen, unter gleichen Bedingungen verhalten, kann als ein Maß für die Güte des betreffenden Farbstoffs und der Färbungen betrachtet werden und bietet ein Mittel zur Beurteilung der voraussichtlichen Haltbarkeit der Färbungen; ferner läßt sich so feststellen, ob die Nachbehandlung der Färbung ausreichend war oder nicht. Die Festigkeitsabnahme der Faser ist von der Menge der gebildeten $H_2SO_4$ direkt abhängig und wird durch Temperaturerhöhung beschleunigt. Eine vollständige Zerstörung der Faser ist anzunehmen, wenn die Festigkeit trotz der ursprünglichen Zunahme beim Färben (infolge der Alkalität des Bades) auf ca. den vierten Teil zurückgegangen ist. Dieses Stadium wurde bei einer von den Vff. geprüften Färbung erreicht bei Zimmertemp. nach ca. $1^1/_2$ Jahren, bei 40—60° nach Monaten, bei 100° nach 72 Stdn., bei 160° nach $1^1/_2$ Stdn.; das morsch gewordene Garn enthielt regelmäßig größere Mengen freier $H_2SO_4$. Für die praktische Prüfung von Schwefelschwarzfärbungen auf die voraussichtliche Haltbarkeit und Lagerfestigkeit ist ein zweimaliges je 1-stdg. Trocknen bei 140° besonders zweckmäßig. (Färber-Ztg. **24**. 479—82. 15/11. 1913. Barmen. Lab. d. Färbereischule.) HÖHN.

Frédéric Reverdin, *Farbstoffe.* Übersicht über die neuesten Farbstoffmarken mit besonderer Berücksichtigung ihrer Anwendung in der Färberei. (Moniteur scient. [5] **4**. I. 10—19. Januar.) BLOCH.

Ernst Täuber, *Über Mittel und Wege, einen schädlichen Einfluß des Zinkweiß auf die Lichtechtheit der Aquarellfarben auszuschalten.* Hinsichtlich des ungünstigen Einflusses von Zinkweiß auf die Lichtechtheit vieler Malerfarben hatten die Verss. des Vfs. im wesentlichen die gleichen Ergebnisse wie die Verss. von EIBNER (Münchener kunsttechn. Blätter **7**. 73. 77. 81; Chem.-Ztg. **35**. 753. 774. 786; C. **1911**. II. 916). Möglicherweise ist die Wrkg. nicht dem Zinkoxyd, sondern einer Verunreinigung desselben zuzuschreiben. Es gelingt, durch Behandeln von käuflichem Zinkweiß mit Wasserstoffsuperoxyd, unter Beibehaltung des gewöhnlichen Bindemittels Gummi mit Glycerin, ein Permanent Chines. Weiß herzustellen, welches die Lichtechtheit anderer Aquarellfarben auch unter Glas anscheinend überhaupt nicht herabsetzt. Auf Preußisch Blau kann Zinkweiß auch im Dunkeln zerstörend wirken. — Als eine wertvolle, wenn auch teure weiße Farbe, die im Deckvermögen sich dem Zinkweiß nähert und keinen Einfluß auf die Lichtechtheit der meisten Farben ausübt, ist der *wolframsaure Kalk* anzusehen. (Farbenzeitung **19**. 475—85. 29/11. [August] 1913. Chem. Lab. Hochschule für d. bildenden Künste Charlottenburg.) BLOCH.

Paul Poetschke, *Schwefeldioxyd in Gelatine.* Da vielfach die Meinung herrscht, daß die existierenden analytischen Verff. zur Best. von schwefliger Säure in Gelatine ungleichmäßige und fehlerhafte Resultate ergeben, hat der Vf. nach Fehlerquellen derselben gesucht. Das gravimetrische Verf. zeigt gegenüber dem

volumetrischen Vorteile insofern, als auch andere, Jodlösung reduzierende Substanzen als $SO_2$ mit dem Destillat übergehen können. Enthält die zur Herst. der Kohlensäure angewendete HCl freies Chlor, so ist letzteres im Destillat mittels Jodlsg. nachzuweisen und übt einen Einfluß auf die $SO_2$-Oxydation aus. Bei der gravimetrischen Best. ist die Anwendung von Jod gegenüber der von Brom vorzuziehen, da ersteres nicht Schwefelwasserstoff zu $H_2SO_4$ oxydiert und es daher nicht nötig ist, den Schwefelwasserstoff mittels Durchleitens des Destillats durch Metallsalzlsgg. zu entfernen.

Die sofortige Lsg. von Gelatine mittels h. W., statt der anfänglichen Quellung mit k. W. kann Verluste an $SO_2$ bis zu 50% zur Folge haben. Von ungünstigem Einfluß ist die Verwendung von Gefäßformen (Bechergläsern), welche Verunreinigungen aus der umgebenden Atmosphäre leicht zulassen. Eine Wasserdampfdest. hat vor der direkten Dest. keine Vorzüge. — Aus diesen Erfahrungen heraus gibt der Vf. eine genaue Vorschrift zur Best. des Schwefeldioxyds in Gelatine an und eine Einrichtung, mit welcher zwei Beststt. nebeneinander ausgeführt werden können.

Weitere Verss. betrafen den Ursprung der schwefligen S. in Gelatine, die Wrkg. der Dest. oder des Freimachens flüchtiger Schwefelverbb. Längeres Erwärmen in Ggw. von Phosphorsäure u. gleichzeitiges Steigen der Konzentration und Acidität verursachen keine Dissoziation von organischen Schwefelverbb. der Gelatine unter B. flüchtiger, durch Jod zu $H_2SO_4$ oxydierbarer Schwefelverbb. — Bei Anwendung von Gelatine als Kulturmittel für bakteriologische Zwecke ist die genaue Einhaltung eines Standardgehaltes an $SO_2$ entgegen LEFFMANN und LA WALL (The Analyst 36. 271; C. 1911. II. 495) unnötig, da bei der Herst. des Nährmittels der größte Teil der schwefligen S. fort geht. — Eine aus $SO_2$-freiem Material hergestellte Gelatine enthält nach einiger Zeit beträchtliche Mengen $SO_2$, welche wohl nur aus der Luft absorbiert werden konnten; ein Vorgang, der in rauchhaltiger Luft zu einer starken Anreicherung an $SO_2$ führen kann. — Der $SO_2$-Gehalt der Gelatineproben ist ein sehr stark wechselnder; so enthielt Gelatine von 1907 die größten Mengen, auf eine Million Teile Gelatine enthielten nur 19,5% weniger als 100 Tle. $SO_2$ und 35,39% enthielten über 500 Tle. $SO_2$; 1908 zeigten 60,62% der Proben weniger als 100 Tle. und 20,73% über 500 Tle.; ähnlich war das Verhältnis in den Jahren 1909 und 1910; 1911 zeigten 87,9% weniger als 100 Tle. und nur 2,77% über 500 Tle., 1912 war der Gehalt wieder höher, da 42,65% zwischen 100 und 500 Tln. aufwiesen. Verhältnismäßig wenige Proben enthielten weniger als 10 Tle. pro Million, in einem Teile der Proben mit so niedrigem Gehalt ließ sich das augenscheinlich zur Zerstörung des $SO_2$ zugesetzte Wasserstoffsuperoxyd nachweisen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 980—87. Dez. [Sept.] 1913. Lederle Lab. 39—41 West New York.) BLOCH.

**Richard Kissling**, *Chemie und Industrie des Leimes.* Fortschrittsbericht. (Chem.-Ztg. 37. 1378—79. 11/11. 1913.) HÖHN.

v. K., *Über die Darstellung von harzsaurem Zink.* (Vgl. RAGG, S. 433.) Es gibt einen Weg, ohne Kalkzusatz vollkommen klare, helle Schmelzen von harzsaurem Zink zu erhalten, in welchem der metallische Zinkgehalt bis zu den theoretischen Äquivalentgewichten für neutrales, harzsaures Zink vorhanden ist. Es wird die entsprechende Menge von entwässertem essigsauren Zink in geschmolzenes Kolophonium bei 160—180° langsam eingetragen: Die Schmelze gibt, wenn die Essigsäure genügend ausgetrieben ist, mit Ölen ohne Ausscheidungen sehr harte, helle Lacke. (Farbenzeitung 19. 651. 20/12. 1913.) BLOCH.

**Theodor Rosenthal**, *Die Braunkohlenteerindustrie in den Jahren 1910—1912.* Schilderung der wirtschaftlichen Verhältnisse in der *Braunkohlenteerindustrie* und Zusammenstellung der Literatur nebst Besprechung der neueren Verff. und Konstruktionen maschineller Anlagen. (Chem. Ztg. **37**. 1541—43. 16/12. 1559—60. 18/12. 1574—78. 23/12. 1591—94. 24/12. 1913. Merseburg.) JUNG.

## Patente.

**Kl. 12i. Nr. 268814** vom 15/4. 1908. [30/12. 1913].

**Chemische Werke vorm. Heinrich Byk**, Lehnitz, Nordbahn, *Verfahren zur Entwässerung von Perboraten*, darin bestehend, daß man diese auf Tempp. von ungefähr 50° mit der Maßgabe erhitzt, daß das dabei entbundene W. sofort weggeführt wird, am besten im Vakuum unter Durchsaugen von Luft.

**Kl. 12i. Nr. 268815** vom 19/4. 1911. [3/1. 1914].

**Albert Taraud** und **Paul Truchot**, Paris, *Verfahren zur Verringerung der Salpetersäureverluste bei der Schwefelsäurefabrikation in Bleikammern*, dadurch gekennzeichnet, daß man die aus den Gay-Lussactürmen austretenden Gase mit Lsgg. kaustischer oder kohlensaurer Alkalien in innige Berührung bringt und die auf diese Weise erhaltenen Lsgg. von Alkalinitriten und -nitraten in den Bleikammern zerstäubt. Sofern es sich als notwendig erweist, unterzieht man die Salpetergase einer Vorbehandlung in einem geeigneten Kolonnenapparat, um dieselben von der mitgerissenen Schwefelsäure zu befreien. Man bringt sie zu diesem Zweck in Berührung mit Erdalkalicarbonat, beispielsweise Kalk, dessen Stücke die letzten Spuren der Schwefelsäure unter Entwicklung von Kohlensäure zurückhalten.

**Kl. 12i. Nr. 268826** vom 27/2. 1912. [8/1. 1914].

**Edgar Arthur Ashcroft**, London, *Verfahren zur Herstellung reiner und wasserfreier kaustischer Alkalien*, gekennzeichnet durch die Zerlegung geschmolzenen *Alkaliamids* durch Wasserdampf zu kaustischem Alkali und Ammoniak. Eine Ausführungsform besteht darin, daß aus einer mit oder ohne Anwendung von Elektrolyse hergestellten Legierung von Blei mit Alkalimetall dieses durch Einw. von Ammoniak in Amid übergeführt wird, worauf das Amid durch Wasserdampf in kaustisches Alkali und Ammoniak zerlegt und letzteres zur weiteren Erzeugung von Amid verwendet wird.

**Kl. 12i. Nr. 268865** vom 22/2. 1912. [6/1. 1914].

**Philipp Schneider**, Cöln, *Verfahren zur Gewinnung kalireicher Produkte aus kalihaltigen Silicaten, wie Feldspat*, durch Verflüchtigung des Kalis bei höherer Temp., dadurch gekennzeichnet, daß während des Schmelzprozesses durch die Beschickung Luft oder andere nicht reduzierende Gase hindurchgeleitet werden, welche die flüchtigen Kaliverbb. in geeignete Vorlagen überführen. Es lassen sich u. a. kalireiche Verbb. als Nebenprodd. bei der Eisengewinnung in Hochöfen gewinnen. Wenn man nämlich bei der Beschickung der Hochöfen als Zuschläge zu den Eisenerzen kalihaltige Silicate verwendet oder kalihaltige Eisenerze zur Verhüttung benutzt, so wird bei der hohen Temp. des Hochofens aus der weißglühenden Schmelze durch den Wind das Kali mitgenommen, d. h. herausgeblasen, wobei auch die in dem Koks enthaltenen geringen Kalimengen mitverflüchtigt werden. Zusammen mit den mechanisch mitgerissenen Staubteilchen aus der Hochofenbeschickung wird das Kali in den Entstäubungsanlagen abgeschieden.

Kl. 12m. Nr. 268828 vom 5/7. 1912. [6/1. 1914].

**Norsk Hydro-Elektrisk Kvaelstofaktieselskab**, Kristania, *Verfahren zum Erstarren geschmolzenen Kalksalpeters mit Hilfe von gekühlten Flächen*, dadurch gekennzeichnet, daß die M., bevor sie in dünner Schicht auf die gekühlte Fläche ausgebreitet wird, zuerst stark abgekühlt und in die Form eines zähen Gemisches von erstarrten und nicht erstarrten Teilchen gebracht worden ist.

Kl. 12m. Nr. 268930 vom 30/11. 1911. [7/1. 1914].

**John Pettigrew** und **Erich Gerbel-Strover**, Westminster, Engl., *Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Schleifmitteln, Edelsteinen u. dgl. durch Reduzieren von Stoffen, wie Aluminiumoxyd, im geschmolzenen Zustande mit Hilfe des elektrischen Stromes und darauf folgender langsamer Abkühlung.* Die Kühlzeit wird dadurch verlängert, daß man den Vorgang in einem vom Vakuum umschlossenen Gefäß ausführt, wobei das Gefäß entweder ein solches ist, in welchem die geschm. M. aus dem elektrischen Ofen nachträglich gebracht wird, oder ein solches, welches den elektrischen Schmelzofen umschließt.

Kl. 12m. Nr. 269239 vom 6/6. 1909. [13/1. 1914].

**Charles Rollin** und **The Hedworth Barium Co. Limited**, Newcastle-on-Tyne, Engl., *Verfahren zur Herstellung von porösem Bariumoxyd.* Es wird als Ausgangsstoff Bariumhydrat, und zwar in wasserfreiem und amorphem Zustande, verwendet. Solches Bariumhydrat ist bis jetzt als Handelsware nicht bekannt gewesen; es wird zweckmäßig erhalten, indem man Bariumhydrat mit 8 Mol. Krystallwasser unter vermindertem Druck bei verhältnismäßig niedriger Temp. entwässert. Dieses wasserfreie Bariumhydrat wird mit Bariumverbb., z. B. Bariumsuperoxyd oder Bariumnitrat, welche fähig sind, beim Erhitzen Gas zu entwickeln und dabei einen Rückstand zu hinterlassen, welcher wesentlich aus *Bariumoxyd* besteht, auf eine hohe Temp. erhitzt.

Kl. 12o. Nr. 268829 vom 28/12. 1912. [3/1. 1914].
(Zus.-Pat. zu Nr. 257641; C. 1913. I. 1246.)

**Felix Heinemann**, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von arsenhaltigen Fettsäuren*, dadurch gekennzeichnet, daß man an Stelle der Trihalogenderivate des Arsens hier Arsenigsäureanhydrid und Halogenwasserstoff in Ggw. von wasserbindenden Mitteln auf die SS. der Acetylenreihe einwirken läßt. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Anwendung von *Behenolsäure* und von *Stearolsäure.*

Kl. 12o. Nr. 269193 vom 28/12. 1909. [13/1. 1914].

**Chemische Fabrik von Heyden**, Akt.-Ges., Radebeul b. Dresden, *Verfahren zur Herstellung von Celluloseestern der Fettsäuren*, dadurch gekennzeichnet, daß man Gemische von *Cellulose* oder ihr nahestehenden Umwandlungsprodd. u. Fettsäureanhydriden bei Ggw. oder Abwesenheit von Verdünnungsmitteln mit Sulfurylchlorid oder anderen Chloriden der Schwefelsäure behandelt.

Kl. 12o. Nr. 269240 vom 27/2. 1912. [13/1. 1914].
(Zus.-Pat. zu Nr. 249947; C. 1912. II. 776.)

**Kurt Gottlob**, Elberfeld, *Verfahren zur Herstellung von zur Überführung in Kautschuk oder kautschukartige Massen geeigneten Kohlenwasserstoffen*, wie *Isopren* und dergleichen. Es wurde gefunden, daß man wesentlich bessere Ausbeuten an diesen ungesättigten KW-stoffen erhalten kann, wenn man die *Terpene*, ehe man sie der Einw. der Energiequelle aussetzt, längere Zeit unter Druck auf höhere Temp., wie z. B. 4 Stdn. auf 250°, erhitzt.

**Kl. 12o. Nr. 269249** vom 25/1. 1913. [15/1. 1914].

**Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation**, Berlin-Treptow, *Verfahren zur Darstellung von im Kern chlorsubstituiertem 2-Methylanthrachinon*, darin bestehend, daß man *2-Methylanthrachinon* mit Sulfurylchlorid bei Ggw. von Jod behandelt. — *Chlormethylanthrachinon* bildet sternförmig angeordnete Nadeln, wl. in k. A., l. in h. A.; in h. Bzl. u. Toluol ll., in Lg. wl. Lsg. in Schwefelsäure orange, auf Zus. von W. scheidet sich das Chlormethylanthrachinon in gelben Flocken wieder aus. Beim Erhitzen mit p-Toluidin, Kaliumacetat und Spuren Kupfer färbt sich die Schmelze violettrot.

**Kl. 12p. Nr. 269428** vom 16/11. 1912. [20/1. 1914].

**Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning**, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Sulfazon.* Es wurde gefunden, daß die Reduktion der o-Nitrophenylsulfoessigsäure zur o-Aminophenylsulfoessigsäure und die Kondensation der Aminosäure zum *Sulfazon* in vorzüglicher Weise durch Behandeln der Nitroverb. mit metallischem Eisen in neutraler Lsg., zweckmäßig unter Zusatz neutraler Salze, u. nachherigem Versetzen mit überschüssiger Mineralsäure vor sich geht. Es wird völlig rein in einer Ausbeute von über 95% der Theorie unmittelbar aus der Reduktionslauge erhalten.

**Kl. 12p. Nr. 269429** vom 18/7. 1913. [20/1. 1914].

**J. D. Riedel**, Akt.-Ges., Berlin-Britz, *Verfahren zur Herstellung von α,α'-Diphenyl-N-methyl-γ-piperidon*, darin bestehend, daß man *Dibenzalaceton* mit Methylamin kondensiert. — *α,α'-Diphenyl-N-methyl-γ-piperidon*, farblose, prismatische Nadeln aus A. oder Lg., F. 152—153°, liefert mit Reduktionsmitteln das zugehörige Alkamin, Nadeln aus Lg. F. 167°, das ein Acetylderivat, Prismen, F. 105—106° u. ein Benzoylderivat, Nadeln, F. 174—175°, liefert.

**Kl. 12q. Nr. 269327** vom 26/11. 1911. [17/1. 1914].

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.**, Leverkusen b. Cöln a. Rh. u. Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung optisch-aktiver o-Dioxyphenyl-α-propanolamine*, dadurch gekennzeichnet, daß man synthetisches, racemisches o-Dioxyphenyl-α-propanolamin mit d- oder l-Weinsäure in optisch-aktiven Komponenten zerlegt. Aus der methylalkoholischen Lsg. des racemischen o-Dioxyphenyl-α-propanolamins krystallisiert zunächst das *d-weinsaure l-o-Dioxyphenyl-α-propanolamin*, derbe Krystalle nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol, F. 86°, an der Luft zerfließlich; durch Einwirkung von Ammoniak entsteht das *l-o-Dioxyphenyl-α-propanolamin*, weißes Pulver, F. 218°, $[\alpha]_D = -30°$ in salzsaurer Lsg. Aus der Mutterlauge erhält man durch Eindampfen im Vakuum und Umkrystallisieren aus A. das *d-weinsaure d-o-Dioxyphenyl-α-propanolamin*, weiße Blättchen an der Luft zerfließlich, die bei 78° erweichen und bei 86° schmelzen. Das aus der wss. Lsg. des Bitartrats mit $NH_3$ gefällte *d-o-Dioxyphenyl-α-propanolamin* ist ein weißes Pulver, F. 217°, $[\alpha]_D = +33{,}75°$ in salzsaurer Lsg. Aus der w., alkoh. Lsg. des racemischen o-Dioxyphenyl-α-propanolamins und l-Weinsäure krystallisiert das Bitartrat der beiden optischen Modifikationen aus. Beim Umkrystallisieren aus Methylalkohol scheidet sich zunächst das *l-weinsaure d-o-Dioxyphenyl-α-propanolamin* in derben Krystallen ab, die nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 80° erweichen u. bei 85—87° unscharf schmelzen. Durch Einengen der methylalkoh. Mutterlauge u. Umkrystallisieren des Rückstandes aus A. gewinnt man das *l-weinsaure l-o-Dioxyphenyl-α-propanolamin*, weiße Blättchen, die oberhalb 80° erweichen und bei 92° unscharf schmelzen.

**Kl. 12q. Nr. 269335** vom 4/8. 1912. [17/1. 1914].

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.**, Leverkusen b. Cöln a. Rh. und Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Alkyloxyalkylidenestern der Kresotinsäuren*, darin bestehend, daß man α-Halogendialkyläther auf die Salze der Kresotinsäure einwirken läßt. *m-Kresotinsäuremethoxymethylester*, aus dem Na-Salz der *m-Kresotinsäure* und *Monochlordimethyläther*, farbloses, fast geruchloses Öl, Kp.$_5$ 125—131°, ll. in A., Ä., Bzl., beim Erwärmen mit W. oder Mineralsäuren erfolgt Spaltung unter Abgabe von Formaldehyd. *Äthoxyäthyliden-p-kresotinsäureester*, aus *α-Monochlordiäthyläther* und dem K-Salz der *p-Kresotinsäure*, gelbes, schwach aromatisch riechendes Öl, wird durch Alkalien, SS. und W. in Äthylalkohol, Acetaldehyd und p-Kresotinsäure gespalten. Die neuen Prodd. zeichnen sich vor den bekannten Alkoxyalkylidenestern der Salicylsäure durch größere Beständigkeit und geringere Reizwirkung aus.

**Kl. 12q. Nr. 269336** vom 19/1. 1913. [17/1. 1914].

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.**, Leverkusen b. Cöln a. Rh. und Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Estern der Oxybenzoyl-o-benzoesäuren, ihrer Homologen und Substitutionsprodukte.* Es wurde gefunden, daß man durch Veresterung der o-Oxybenzoylbenzoesäuren mit Alkoholen, ausgenommen Methylalkohol, zu therapeutisch wertvollen Verbb. gelangt, die im Gegensatz zu den freien SS. vom Magendarmkanal anstandslos vertragen werden und sich als Stopfmittel therapeutisch wertvoll erwiesen haben. *2,4-Dioxybenzoyl-o-benzoesäureäthylester*, durch Kochen von 2,4-Dioxybenzoyl-o-benzoesäure mit A. unter Zusatz von $H_2SO_4$, farb- und geschmacklose Nadeln aus Bzl., F. 134°, ll. in A., wl. in Ä. und Bzl., swl. in W. *3,5-Dibrom-2,4-dioxybenzoyl-o-benzoesäureäthylester*, durch Sättigen einer Lsg. von 3,5-Dibrom-2,4-dioxybenzoyl-o-benzoesäure in A. mit HCl, farblose Nadeln aus Eg., F. 130°, ll. in organischen Fll., unl. in W. *2-Oxybenzoyl-o-benzoesäureäthylester*, F. 62°, *2-Oxy-5-methylbenzoyl-o-benzoesäureäthylester*, F. 50°, *3-Oxy-4-methylbenzoyl-o-benzoesäureäthylester*, F. 130°, *2,4,6-Trioxybenzoyl-o-benzoesäureäthylester*, F. 95°, *2,4-Dioxybenzoyl-o-benzoesäurepropylester*, F. 84°.

**Kl. 12q. Nr. 269337** vom 23/1. 1913. [17/1. 1914].

**Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning**, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von o-Aminophenylsulfoessigsäure*, darin bestehend, daß man o-Nitrophenylsulfoessigsäure mit Eisen oder Zinkstaub in neutraler oder schwach organisch saurer Lsg. reduziert, das Reaktionsgemisch alkal. macht und aus der filtrierten Lsg. der Alkalisalze die freie o-Aminophenylsulfoessigsäure durch Zusatz der äquivalenten Menge einer S. in der Kälte zur Abscheidung bringt. *o-Aminophenylsulfoessigsäure*, glänzende, farblose Nadeln aus Ä. Na-Salz, farblose, zu Büscheln vereinigte Nadeln, liefert in saurer Lsg. mit Natriumnitrit eine strohgelbe Diazoverb., die mit geeigneten Komponenten Azofarbstoffe liefert.

**Kl. 12q. Nr. 269338** vom 31/1. 1913. [19/1. 1914].

**Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation**, Berlin-Treptow, *Verfahren zur Darstellung von Salzen des Betains.* Es wurde gefunden, daß der Methylester der Dimethylaminoessigsäure durch Einw. von Halogenmethyl in Anwesenheit eines indifferenten organischen Lösungsmittels oder auch ohne Zusatz eines solchen in sehr glatter Rk. in den Methylester des betreffenden Halogensalzes des Betains übergeht. Diese Ester werden durch Erhitzen ihrer wss. Lsg., besonders leicht aber in Ggw. einer Mineralsäure, verseift. Man erhält alsdann das betreffende Salz des Betains in fast quantitativer Ausbeute. Zur Darst. des salzsauren *Betains* leitet man in die Lsg. des *Dimethylaminoessigsäuremethylesters* in Bzl. Methylchlorid,

erhitzt im geschlossenen Gefäß 5—7 Stunden auf etwa 90°. Der ausgeschiedene Betainester wird mit Salzsäure im geschlossenen Gefäß auf 100—150° erhitzt, und die erhaltene Lsg. eingedampft, wobei der gebildete Methylalkohol gewonnen werden kann. Das *Betainchlorhydrat* wird durch Umkrystallisieren rein erhalten.

**Kl. 12q. Nr. 269430** vom 19/2. 1913. [20/1. 1914].

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.**, Leverkusen b. Cöln a. Rh. u. Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Dimethylamin und Dimethylaminooxymethan*, darin bestehend, daß man auf Trimethylaminsalze 2 Mol. eines Salzes der unterhalogenigen S. einwirken läßt, die gebildeten Dimethylhalogenamine entweder der Reaktionsmasse entzieht und zwecks Überführung in *Dimethylamin* mit Reduktionsmitteln, wie Sulfite, Bisulfite oder Zinkstaub, behandelt, oder zwecks Gewinnung von *Dimethylaminooxymethan* die Reaktionsflüssigkeit unmittelbar mit den erwähnten Reduktionsmittel behandelt und dann alkalisch macht.

**Kl. 16. Nr. 268882** vom 25/7. 1912. [6/1. 1914].

**Otto Ungnade**, Bodenwerder a. Weser, und **Ernst Nolte**, Neuß a. Rh., *Verfahren zur Herstellung eines Stickstoff und Phosphorsäure in wasserlöslicher Form enthaltenden Düngemittels aus Kalkstickstoff.* Es wurde gefunden, daß man einen Stickstoff und Phosphorsäure in wasserlöslicher Form enthaltenden Mischdünger von vollkommener Lagerbeständigkeit, guter Streubarkeit und gleichmäßiger Zus. erhält, wenn man *Calciumcyanamid* (Kalkstickstoff) mit einem Gemisch von Schwefelsäure und Phosphorsäure behandelt.

**Kl. 21g. Nr. 268890** vom 22/11. 1912. [8/1. 1914].

**Siemens & Halske**, Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zur Messung der Härte von Röntgenröhren*, dadurch gekennzeichnet, daß die mit dem Gasdruck in der Röhre veränderliche Temp. eines im Hohlraum der Röhre befindlichen u. von einem elektrischen Strom konstanten Effektivwertes angelegten Leiters oder einer mit der Temp. des Leiters veränderlichen physikalischen Größe gemessen wird.

**Kl. 21g. Nr. 269017** vom 12/4. 1911. [10/1. 1914].

**Arthur Weigl**, München, *Verfahren zur Beseitigung der Trägheit von Selenzellen*, die in eine WHEATSTONEsche Brücke eingeschaltet sind, dadurch gekennzeichnet, daß durch einen u. denselben Lichtstrahl nacheinander zwei gleiche Selenzellen für gleiche Zeitdauer belichtet werden, wobei die zurzeit nicht belichtete Zelle verdunkelt wird.

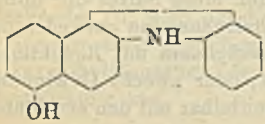
**Kl. 22a. Nr. 269213** vom 6/11. 1912. [13/1. 1914].

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.**, Leverkusen b. Cöln a/Rh., *Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen.* Es wurde gefunden, daß durch Kuppeln von diazotierten Aminobenzoylaminen der Konstitution: $\begin{matrix} R \\ R_1 \end{matrix}\!>\!N \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ (in der R und $R_1$ beide aromatische Radikale, oder R ein aromatischer, $R_1$ ein aliphatischer Rest bedeuten können) mit Azofarbstoffkomponenten, wie Pyrazolonsulfosäuren, Methylketolsulfosäuren, $\alpha$- u. $\beta$-Naphtholsulfosäuren, Acidylperiaminonaphtholsulfosäuren usw. neue Farbstoffe entstehen, die Wolle in saurem Bade in lichtechten, grünstichtig gelben bis blauroten Nuancen anfärben. Die Nitrobenzoylamine, ihre Homologen und Substitutionsprodd., wie z. B. Nitrotoluyldialkylamine, Nitroanisoyldialkylamine, lassen sich leicht durch Kondensation, z. B. von Nitrobenzoyl-, Nitrotoluyl- oder Nitroanisoylchlorid mit sekundären Aminen erhalten, z. B. Äthylanilin, Diphenylamin, Carbazol, Äthyl-$\alpha$-naphthylamin usw. Bei der

Rk. greift die CO-Gruppe in die Iminogruppe ein; durch nachfolgende Reduktion erhält man in guten Ausbeuten die zugehörigen Aminobenzoylamine, die wasserlösliche Salze bilden, deren schwach saure Lsgg. mit viel W. dissoziieren.

Kl. 22e. Nr. 269123 vom 15/11. 1912. [13/1. 1914].
(Zus.-Pat. zu Nr. 241997; C. 1912. I. 304.)

**Kalle & Co.**, Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Küpenfarbstoffen nach Patent 241997*, dadurch gekennzeichnet, daß man hier *Phenooxynaphthocarbazole* (s. nebenstehende Formel) denen der $\beta$-Naphthylaminrest zugrunde liegt, deren Homologe oder Analoge mit den reaktionsfähigen Isatin-$\alpha$-derivaten, deren Homologen oder Analogen kondensiert und die erhaltenen Prodd. gegebenenfalls mit Halogen behandelt. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Anwendung von *2,1-Pheno-5-oxynaphthocarbazol.*




Kl. 30h. Nr. 268995 vom 30/7. 1912. [8/1. 1914].
(Zus.-Pat. zu Nr. 254769; C. 1913. I. 361.)

**Kalle & Co.**, Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Gewinnung wirksamer Impfstoffe.* Es ist gefunden worden, daß sich der bei der Filtration der säurehaltigen Fl. verbleibende Rückstand durch fraktionierte Extraktion mit A. und Ä. in drei verschiedene Anteile zerlegen läßt, und zwar: 1. in ein Fettsäure-Lipoidgemisch, 2. in Neutralfett und Wachs, 3. in unl. Bacillenleiber (Eiweißkörper). Die drei letzten Anteile haben sich als die therapeutisch wirksamsten erwiesen, u. von diesen insbesondere die Bacillenleiber, das unl. Eiweiß.

Kl. 30i. Nr. 268973 vom 30/1. 1912. [7/1. 1914].

**Groß-Apparaten-Bau für Hygiene F. & M. Lautenschläger**, G. m. b. H., Berlin-Reinickendorf Ost, *Desinfektionsverfahren unter Verwendung eines unter Minderdruck stehenden Formalin-Dampfgemisches.* Die Entfernung des Formalindampfes wird unter Beibehaltung des Unterdrucks und unter Aufrechterhaltung der Temp. in der Kammer bewirkt. Dadurch wird die Kondensation des Formalindampfgemisches vermieden. Zum Ersatz der jeweilig abgesaugten Formalindampfmengen kann gewöhnlicher Wasserdampf von der Spannung des in der Kammer befindlichen Formalindampfes oder auch erwärmte Luft von gleicher Spannung benutzt werden.

Kl. 39b. Nr. 268843 vom 24/12. 1912. [5/1. 1914].

**Hugo Hütz**, Frankfurt a/M., *Verfahren zur Regenerierung von vulkanisierten Kautschukabfällen*, darin bestehend, daß diese Abfälle mit Chlorhydrinen oder den durch Einw. von Salzsäure auf Glycerin erhältlichen Zwischenprodd. behandelt werden.

Kl. 39b. Nr. 268947 vom 21/2. 1913. [8/1. 1914].
(Zus.-Pat. zu Nr. 266618; frühere Zus.-Patt. 267945 u. 268387; C. 1914. I. 206.)

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.**, Leverkusen b. Cöln, *Verfahren zur Darstellung eines dem Hartgummi ähnlichen Produktes*, dadurch gekennzeichnet, daß man das von KONDAKOW im Journ. f. prakt. Ch. 64. 109—10, beschriebene Polymerisationsprod. des *$\beta,\gamma$-Dimethylbutadiens* statt in Ggw. von Piperidin oder seinen Homologen und Derivaten hier in Ggw. anderer schwer flüchtiger aliphatischer Basen oder deren Derivaten oder schwer flüchtiger Derivate niedrig sd. Basen vulkanisiert.

**Kl. 42h. Nr. 268876** vom 20/8. 1912. [7/1. 1914].

**R. Winkel**, G. m. b. H., Göttingen, *Ultramikroskop.* Zur Beobachtung finden Immersionsobjektive in orthogonaler Anordnung Verwendung, deren Fassung und Frontlinse so weit abgeschliffen sind, daß die Einstellung des Beobachtungsmikroskopes auf die Spitze des Beleuchtungskegels möglich wird.

**Kl. 42k. Nr. 268896** vom 4/3. 1913. [9/1. 1914].

**Wilhelm Rohn**, Hanau, *Vakuummeter*, dadurch gekennzeichnet, daß Anordnungen vorgesehen sind, um eine Reihe von Thermoelementen, welche sich in dem zu messenden Vakuum befinden, konstant zu bestrahlen, so daß sie in Abhängigkeit vom Vakuum verschieden erwärmt werden.

**Kl. 42l. Nr. 268845** vom 16/4. 1913. [6/1. 1914].

**Akkumulatoren-Fabrik**, Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren und Vorrichtung zur Feststellung von Methan oder anderen brennbaren Gasen in der Luft* mittels elektrisch erhitzter, aus katalytisch wirkendem Material bestehender Leiter, dadurch gekennzeichnet, daß die Temp. des von einer fremden Wärmequelle erhitzten Leiters vorübergehend gesteigert wird zwecks Einleitung der Verbrennung.

**Kl. 42l. Nr. 268897** vom 15/2. 1913. [6/1. 1914].

**Béla Sági** und **Eugen Sági**, Budapest, *Vorrichtung zur Durchführung und Veranschaulichung von Reaktionen*, z. B. zur Unters. des Urins auf Krankheitsstoffe, besonders auf Zucker und Eiweiß, mit sichtbar angeordneten durchsichtigen Reaktionsgefäßen, in die abgemessene Mengen des zu untersuchenden Stoffes, sowie der Reagenzien mittels Speisevorrichtungen eingeleitet werden, gekennzeichnet durch eine sowohl diese Speisevorrichtungen, als auch die zur Rk. eventuell erforderliche Wärmequelle in Tätigkeit setzende und nach Ablauf der zum Verlaufe der Rk. nötigen Zeit das Entleeren und Spülen der Reaktionsgefäße, sowie auch der übrigen Gefäße und das Zurückführen sämtlicher wirkenden Teile in die Ruhelage bewirkende mechanische Einrichtung, deren sämtliche Teile zwangläufig in der entsprechenden Reihenfolge in Tätigkeit treten.

**Kl. 74b. Nr. 268963** vom 12/1. 1913. [7/1. 1914].

**Hermann Beckmann**, Zehlendorf b. Berlin, *Vorrichtung zum Anzeigen schlagender Wetter oder anderer explosiver Gase.* In den Stromkreis einer Signalvorrichtung ist ein mit katalytisch wirkendem Stoff umgebener Widerstandskörper von hohem negativen Temperaturkoeffizienten (Bor, Nernstkörper o. dgl.) eingeschaltet. Beim Auftreten einer Erwärmung beim Vorhandensein von Gasen wird der Widerstand so weit vermindert, daß die Signalvorrichtung zur Wirkung kommt.

---

## Bibliographie.

**Beythien, A., Hartwich, C.,** und **Klimmer, M.**, Handbuch der Nahrungsmitteluntersuchung. Systematisch-kritische Zusammenstellung der Methoden zur Untersuchung der Nahrungs- u. Genußmittel, einschließlich des Wassers u. der Luft, sowie der Verbrauchsgegenstände. (3 Bände in etwa 30 Lieferungen.) Leipzig 1913. gr. 8 mit Tafeln und Figuren. — Lieferung 10—13: SS. 641 bis 768 (von Bd. I) und 1—64 (von Bd. II). Jede Lieferung Mark 2,50.

**Blondlot, R.**, Einführung in die Thermodynamik. Nach der 2. Französischen Ausgabe in Deutscher Übersetzung herausgegeben von **K. Schorr** und **F. Platschek**. Dresden 1913. gr. 8. VIII u. 102 SS. mit 41 Figuren. Mark 4.

**Bouasse, H.**, Cours de Physique. 2. édition, augmentée. Tome II: Thermodynamique. Partie 1: Principes généraux, gaz et vapeurs. Paris 1913. gr. in-8. 463 pg. av. 188 figures. Mark 15.

Tome 1 (Mécanique physique). 1912. 684 pg. av. 307 fig. Mark 20.

**Briggs, W.**, and **Stewart, R. W.**, Qualitative Analysis. London 1913. 8. 172 pg. with figures. cloth. Mark 3,20.

**Bryk, E.**, Kurzes Repetitorium der Chemie. Nach den Werken und Vorlesungen von Arnold, Bernthsen, Erdmann u. a. bearbeitet. Band II: Organische Chemie. 4., vermehrte Auflage. Leipzig 1913. 8. 468 SS. Mark 6.

**Burkamp, W.**, Die Entwicklung des Substanzbegriffes bei Ostwald. Leipzig 1913. gr. 8. 118 SS. Mark 4.

**Bysow, E. V.**, **Kutscherow, M. M.**, and **Weimarn, P. P.**, v., Fortschritte der Kolloid-Chemie während 50 Jahren. (Russisch.) St. Petersburg 1913. 8. Mark 3,70.

**Cain, J. C.**, and **Thorpe, J. F.**, The Synthetic Dyestuffs and the intermediate Products from which they are derived. 2. edition. London 1913. 8. 442 pg. cloth. Mark 10,50.

**Jahresbericht** über die Leistungen der Chemischen Technologie für das Jahr 1912, bearbeitet von **P. F. Schmidt** u. **B. Rassow**. Jahrgang 58. Abteilung I: Unorganischer Teil. Leipgzig 1913. gr. 8. XXVIII u. 734 SS. mit 268 Figuren. Mark 16.

**Istrati, C. J.**, et **Longinescu, G. G.**, Cours élémentaire de Chimie et de Minéralogie. 2. édition Française, d'après la 4. édition Roumaine, par **A. Adam**. Paris 1913. gr. in-8. XII et 397 pg. av. 300 figures. Mark 11.

**Kolloid-Zeitschrift.** Zeitschrift für wissenschaftliche u. technische Kolloidchemie. (Früher „Zeitschrift für Chemie u. Industrie der Kolloide".) Herausgegeben von **W. Ostwald**. Dresden 1913. gr. 8. mit Figuren. — Band 13 (6 Hefte). Mark 16.

**Lewes, V. B.**, The Carbonization of Coal. Scientific review of the formation, composition and destructive destillation of Coal for Gas, Coke and by-products. New York 1913. 8. XIV and 315 pg. with figures. cloth. Mark 15.

**Marchis, L.**, Le Froid industriel. Paris 1913. 12. av. 104 figures. Mark 3.

**Molinari, E.**, e **Quartieri F.**, Notizie sugli Esplodenti in Italia. Milano 1913. 4. XX e 292 pg. c. 17 tavole e 18 facsimili. Mark 16.

**Morochowetz, L.**, Die Einheit der Proteinstoffe; historische und experimentelle Untersuchungen. Deutsche Ausgabe, aus dem Russischen übersetzt, mit Zusätzen vom Verfasser. Band I: Das Globulin und seine Verbindungen. Teil 1: Das Zooglobin. Lieferung 3. Berlin 1913. gr. 8.

Teil 1, jetzt vollständig, Mark 16.

**Perrot, E.**, et **Vogt, E.**, Poisons de flèches et Poisons d'épreuve. Paris 1913. 8. av. 2 cartes, 8 planches et 7 figures. Mark 12.

**Poulenc, C.**, Les Nouveautés Chimiques pour 1913. Paris 1913. 8. VIII et 329 SS. av. 195 figures. Mark 3,50.

**Scott, W. W.**, Qualitative Chemical Analyses. Laboratory guide. 2. edition. New York 1913. 8. XI and 167 pg. cloth. Mark 7,50.

**Tortelli, M.**, Il libro degli Assaggi chimici delle Merci. Vol. I (2 parti). Torino 1913. 8. VIII e 798 pg. Mark 8,50.

**Wieland, H.**, Die Hydrazine. Stuttgart 1913. (Aus J. Schmidts „Chemie in Einzeldarstellungen".) gr. 8. X und 244 SS. Mark 8.

---

Schluß der Redaktion: den 19. Januar 1914.