

# Chemisches Zentralblatt.

1914 Band I.

Nr. 11.

18. März.

## Apparate.

**O. Holle**, *Ein neuer Porzellanmörser*. Es wird ein für pharmazeutische, wie für chemische Zwecke brauchbarer Mörser (nach CRONE) beschrieben, der sich zum Mischen von Fl. und zum Lösen besser eignet als der gebräuchliche. Das Innere ist halbkugelförmig, der Ausguß ganz in den Rand verlegt und unter ihm eine Auflage auf Bechergläser u. Schalen geschaffen. Das Pistill erlaubt gleichzeitiges Reiben mit der Unterfläche und mit den Seiten. — Der Mörser wird hergestellt von der Sanitätsporzellanmanufaktur. (Chem.-Ztg. 38. 180. 5/2.) BLOCH.

**Lau**, *Ein abgeänderter Kippscher Apparat*. Die Änderung gegenüber dem bisher angewandten KIPPSchen App. besteht darin, daß die mittlere Kugel nicht mit der unteren Halbkugel verschmolzen ist, sondern in einen Trichter ausläuft, welcher, eingeschliffen in den Tubus der Halbkugel bis nahe an ihren Boden führt u. den Trichter der oberen Kugel umschließt. Bei letzterem ist die Ausflußöffnung nach oben gerichtet. Weiter ist der bei der Halbkugel des KIPPSchen App. am Boden befindliche Tubus nach der oberen Wand der Halbkugel verlegt. Er wird mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen, durch dessen eine Bohrung ein T-Rohr geht, während in der anderen ein bis zum Boden des Gefäßes reichender Heber befestigt ist. Das T-Rohr dient dazu, Luft in die Halbkugel mittels eines Druckballes einzupumpen und später herauszulassen; der Heber dient dazu, die abgesättigte Fl. zu entfernen. — Zu beziehen von WARMBRUNN, QUILTZ & CO., Berlin. (Chem.-Ztg. 38. 147. 31/1. Danzig.) BLOCH.

**J. Alan Murray**, *Ein neuer Dampfgenerator*. Der App. besteht aus einem Kupferzylinder der mit einem luftdicht schließenden Deckel und konkavem Boden versehen ist. Durch den Boden ist ein Kupferrohr in den Zylinder geführt, welches unter dem konkaven Boden in zwei Windungen läuft. Der Zylinder wird mit W. gefüllt u. dieses durch ein seitlich angebrachtes Rohr in üblicher Weise auf konstantem Niveau gehalten. Der Dampf, welcher durch die Windungen streicht, wird ohne Druckvermehrung überhitzt und kann für die verschiedensten Zwecke verwendet werden. (Chem. News 109. 29—30. 16/1.) JUNG.

**Hermann Schelenz**, *Gerät zur Wiedergewinnung organischer Lösungsmittel beim Abdampfen*. Vf. weist darauf hin, daß schon vor 50 Jahren dem Apparat von FRIESE (Pharm. Zentralhalle 54. 419; C. 1913. I. 2015) ähnlich konstruierte sogen. *Dunstsammler* in der Literatur erwähnt werden. (Pharm. Zentralhalle 55. 131. 5/2. Cassel.) GRIMME.

**Brodtmann und Rodewald**, *Ein neuer Gasentwicklungsapparat zur dauernden Entnahme auch größerer Gasmengen*. Der App. (Fig. 19) besteht aus dem Außengefäß A, der Tauchglocke B und dem Substanzbehälter C, der ein unten durch

einen Sielboden abgeschlossener oben offener Zylinder ist. Am unteren Rande von *B* sind flache Tore *D* eingeschliffen für den Durchtritt der Säure. Die Abfallsalzlauge wird von Zeit zu Zeit durch den im unteren Teil von *A* angebrachten seitlichen Tubus abgelassen. Will man beispielsweise  $H_2S$  entwickeln, so wird *C* zur Hälfte mit Schwefeleisen gefüllt, der App. zusammengesetzt und verd. S. durch *J* eingefüllt. Im Ruhezustand reicht die S. bis etwas unterhalb des Substanzgefäßes. Öffnet man jedoch *K*, so steigt die S. bis an das Schwefeleisen und die Gasentw. beginnt. Sobald der Hahn wieder geschlossen wird, verdrängt das Gas die S., bis die Föhlung mit dem Schwefeleisen verloren geht, wodurch die Rk. unterbrochen wird. Den Vertrieb des App. hat die Firma GUSTAV MÜLLER, Ilnenau i. Th., übernommen. (Chem.-Ztg. 38. 187. 7/2.) JUNG.

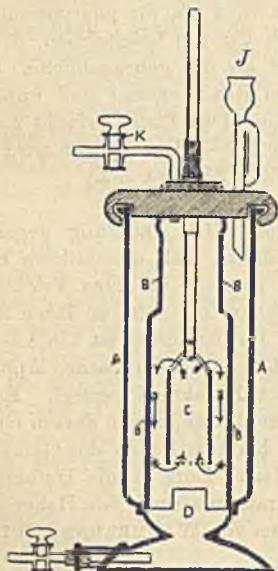


Fig. 19.

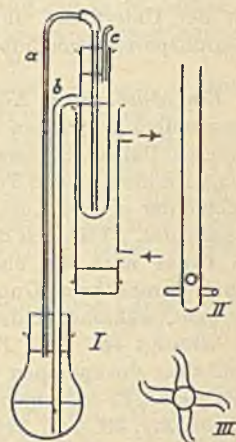


Fig. 20.

J. J. L. Zwikker, *Ein Schnellextraktionsapparat für Ätherextraktion*. Der Vf. beschreibt einen neuen *Ätherextraktionsapparat*, der eine schnellere Extraktion ermöglicht, als bei den bekannten App. Der Ätherdampf tritt durch *a* (Fig. 20) in die zu extrahierende Fl., wird direkt kondensiert u. fließt durch *b* in den Extraktionskolben zurück. Der Dampf tritt aus durch 4 Seitenröhrchen (Fig. II. u. III.), wodurch eine homogene Verteilung durch die ganze Fl. erreicht wird. Durch die Kochgeschwindigkeit und Größe der Austrittsöffnungen wird die Extraktionsgeschwindigkeit reguliert. (Pharmaceutisch Weekblad 51. 21—23. 3/1. Utrecht. Pharm. Lab.) SCHÖNFELD.

A. Repiew, *Das Photometer von Leonhardt Weber als optisches Pyrometer*. Werden in diesem Photometer zwei farbige Gläser angewandt, so gelingt es unter Hinzuziehung der Formel von WIEN:  $E = C_1 \lambda^{-5} e^{-\frac{C}{\lambda T}}$ , dasselbe als Pyrometer zu verwenden. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. Phys. Tl. 45. 362—70. 20/11. 1913. St. Petersburg. Phys. Lab. des Pädagogischen Inst. für Frauen.) FISCHER.

## Allgemeine und physikalische Chemie.

**Prafulla Chandra Ráy**, *Die Stellung des Quecksilbers im periodischen System*. Während Gold mit Silber und Quecksilber nur entfernte Verwandtschaft zeigt, ist die Verwandtschaft einwertigen Quecksilbers mit Silber eine sehr enge u. ausgeprägte. Es würde daher angebracht sein, einwertiges Hg an das Ende der Gruppe I im periodischen System zu setzen und Gold in die Gruppe VIII direkt hinter Platin zu stellen. Einwertiges Hg müßte als gesondertes Metall vom zweiwertigen abgetrennt werden. Das erstere steht dem Silber sehr nahe, und auch letzteres zeigt nur ganz schwache Verwandtschaft zu einigen Gliedern der 2. Gruppe, nämlich zu Zink und Magnesium. Zweiwertiges Hg müßte natürlich an seiner Stelle in der 2. Gruppe bleiben. (Chem. News 109. 85. 20/2. Chem. Lab. Presidency Coll. Calcutta.)

JUNG.

**Edgar B. Wastell**, *Differenzen der spezifischen Gewichte*. Stellt man die spezifischen Gewichte von Elementen oder Verbindungen, die in drei verschiedenen allotropen Formen vorkommen, zusammen, so ergibt sich merkwürdigerweise, daß die Differenzen einander gleich sind, z. B. Diamant 3,51, Graphit 2,5, amorphe Kohle 1,45. Ebenso ist die Differenz der DD. von grauem, schwarzem und gelbem Arsen konstant = 1,0, die der drei Zinnmodifikationen = 0,70, u. die der drei Calciumcarbonate = 0,2. Bei Quarz, Tridymit und amorphem Quarz ist die Differenz zwischen den ersten beiden genau dreimal so groß, wie zwischen den letzten beiden. Bei Schwefel scheint dagegen keine solche Regelmäßigkeit zu bestehen. (Chem. News 109. 58. 30/6. 1913. Birmingham.)

SACKUR.

**Nilratan Dhar**, *Verbindung des gelösten Körpers und des Lösungsmittels in der Lösung*. Daß die in W. gelösten Stoffe mehr oder weniger hydratisiert sind, ist schon oft behauptet worden; es fehlt aber bisher noch eine vollständige Übersicht über das Verhalten der nichtwässerigen Lsgg. Der Vf. bespricht ausführlich die einschlägigen, bei allen Lösungsmitteln gemeinsam vorkommenden Tatsachen. Es zeigt sich deutlich, daß man stets das Auftreten von Verbb. von gelöstem Stoff u. Lösungsmittel annehmen muß.

In einem Nachwort fügt C. DRUCKER einige kritische und ergänzende Bemerkungen an. (Ztschr. f. Elektrochem. 20. 57–81. 1/2. 1914. [26/9. 1913]. Presidency College. Calcutta.)

SACKUR.

**M. Padoa und G. Tabellini**, *Die Oberflächenspannung und die Hydratation in Lösung*. Zur Unters. der Hydratation wollen Vf. Messungen der Oberflächenspannung, besonders deren Temperaturkoeffizienten verwenden, die nach EÖTVÖS mit dem Grad der Polymerisation des Lösungsmittels zusammenhängen. Von den letzteren soll nach ihrer Anschauung die Hydratation abhängen. Zur Messung der Oberflächenspannung dient die Methode von MORGAN u. HIGGINS (Ztschr. f. physik. Ch. 64. 170; C. 1908. II. 1316), bei der das Tropfengewicht an Standardröhren bestimmt wird. Die Verss. werden mit Lsgg. von  $NH_4Cl$ ,  $CoCl_2$ ,  $NaBr$ ,  $MgCl_2$ ,  $HCl$  angestellt. In letzterem Falle tritt eine starke Verminderung der EÖTVÖSschen Konstante ein, aus der die Vf. auf B. von  $HCl$ -Hydraten schließen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 23. I. 88–94. 18/1. Bologna. Univ.-Lab. f. allgemeine Chemie.)

BYK.

**André Marcelin**, *Dicke sehr dünner Schichten auf der Oberfläche des Wassers (Öle, Harze und Campher)*. Nach den Unterss. von LORD RAYLEIGH wird die

Oberflächenspannung des Wassers nicht geändert, wenn die Dicke einer darauf befindlichen Ölschicht dünner als  $1\ \mu\mu$  ist. Sie fällt aber sehr stark ab, wenn die Dicke dieser Schicht zunimmt, und wird wieder konstant, wenn die Dicke der Ölschicht  $2\ \mu\mu$  erreicht. DEVAUX (Revue générale des Sciences, Februar 1913) hat diese Versuche erweitert, indem er auf eine Wasseroberfläche bekannter Größe ein sehr kleines, aber bestimmtes Volumen Öl brachte und dieses dann nach seiner Verteilung auf der Oberfläche vorsichtig in eine Ecke blies. Die angewendete Ölmenge war nicht ausreichend, um die ganze Oberfläche des W. mit einer Molekülschicht zu bedecken. Die Größe des unbedeckten Teiles wurde dadurch festgestellt, daß in eine ölfreie Ecke etwas Talkpulver gesiebt u. vorsichtig nach dem anderen Ende der Schale geblasen wurde. Dann bewegt sich das Talkpulver nur so weit auf der Oberfläche, als diese nicht von der zum Teil unsichtbaren Ölschicht bedeckt ist. Man erhält so das Maximum der Ausdehnung  $S$  eines Öltröpfchens vom Volumen  $v$  und daraus die Dicke  $e$  dieser Schicht. DEVAUX war bei seinen Unterss. zu Ergebnissen gekommen, die mit den Schlüssen RAYLEIGH'S nicht übereinstimmen, weshalb die DEVAUX'schen Versuche hier wiederholt werden. Es werden die Unreinheiten des verwendeten W. und des als Lösungsmittels für die Öle u. Harze dienenden Benzins mit in Rechnung gestellt. Der Temp.-Einfluß ist zu vernachlässigen. Die Schichtdicke der untersuchten Stoffe beim Ausdehnungsmaximum war: Auf gewöhnlichem Wasser für *Olein* gleich  $1,2\ \mu\mu$ , für *Ölsäure*  $1,05\ \mu\mu$ ; auf destilliertem W. für *Olein*  $1,04\ \mu\mu$ , für *Ölsäure*  $0,94\ \mu\mu$ , während  $1,12$  und  $0,75\ \mu\mu$  berechnet worden waren. Für *Gummigutt* ergab sich die Dicke  $1,2\ \mu\mu$ , für *Kolophonium*  $1\ \mu\mu$ .

Es wurde dann die Dicke einer Ölschicht bestimmt, die im Gleichgewicht mit Öltröpfchen auf der Oberfläche des W. ist. Die Dicke dieser Schicht ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen RAYLEIGH'S doppelt so groß, wie die Dicke derselben Schicht im Maximum der Ausdehnung. Man erhält also bei Anwendung von wenig Öl eine Schicht von molekularem Durchmesser. Fügt man mehr Öl hinzu, so wächst die Dicke gleichmäßig, bis ihr Durchmesser gleich dem doppelten Moleküldurchmesser geworden ist. Von jetzt an bewirkt weiterer Ölzusatz nur noch Tropfenbildung, während die Schichtdicke konstant bleibt. Die Tropfenbildungsversuche wurden mit *Olein*, *Ölsäure*, *Ricinus*-, *Oliven*- und *Klauenöl* angestellt.

Es wird dann weiterhin das Verhalten eines Tropfens Öls auf einer reinen Wasseroberfläche graphisch dargestellt. Ein Tropfen Öl von  $\frac{1}{57}$  ccm dehnt sich sofort nach dem Heraufbringen auf die W.-Oberfläche zu einer dünnen Schicht aus, schrumpft dann allmählich zusammen, bekommt Löcher und bildet endlich einen kleinen Tropfen, der aber nicht linsenförmig, sondern scheibenförmig Gestalt besitzt. Die Dicke dieser Scheibe ist stets  $30\ \mu\mu$ .

Wirft man etwas *Campher* auf reines W., so bewegt er sich u. verschwindet allmählich. Da der *Campher* in W. wenig löslich, aber sehr flüchtig ist, so war zu untersuchen, auf welchen dieser beiden Faktoren die Bewegung zurückzuführen ist. Bedeckt man die Schale, in welcher ein Stückchen *Campher* auf W. schwimmt, so hört die Bewegung auf, wenn die Lsg. an *Campher* gesättigt ist, und beginnt nach Entfernung der bedeckenden Scheibe von neuem. Demnach ist die Bewegung des *Campher*s fast ausschließlich seiner Aufslg. zuzuschreiben und nur zu einem ganz geringen Teile der Sublimation. Die Dicke des *Campherhäutchens* auf dem W. ist gleich dem Durchmesser der *Campher*moleküle. (Annales de Physique [9] 1. 19—34. Januar.)

MEYER.

Ralph Palliser Worley, Die Oberflächenspannung von Gemischen. Teil I. Gemische von teilweise mischbaren Flüssigkeiten und der Einfluß der Löslichkeit.

Eine Betrachtung der in der Literatur vorliegenden Daten über die Oberflächenspannung von Gemischen lehrt, daß Gemische von W. mit Gliedern homologer Reihen einen starken Abfall der Oberflächenspannung zeigen, sobald die Mischbarkeit mit W. bei gewöhnlicher Temp. nur noch partiell ist. Zur Unters. dieser Erscheinung wurde die Oberflächenspannung von Gemischen von W. und Anilin, Phenol und Isobutylalkohol bei verschiedener Temp. durch Messung der capillaren Steighöhe bestimmt. Lsgg. von *Anilin* in W. zeigen bei steigender Temp. ein sehr verschiedenes Verhalten: bei verd. Lsgg. fällt die Oberflächenspannung, aber langsamer als die des W., bei stärkeren Lsgg. ist diese Abnahme deutlich geringer, bei fast gesättigten steigt sie. In allen Fällen wird durch erhöhte Temp. die abnorme Differenz zwischen der Oberflächenspannung der Lsg. und des Lösungsmittels vermindert unter Annäherung an denjenigen Wert, der für vollkommen mischbare Fll. zu erwarten wäre. Lsgg. von *Phenol* in W. zeigen das gleiche Verhalten. Beim *Isobutylalkohol* ist kaum ein Anzeichen für eine Erhöhung der abnorm niedrigen Oberflächenspannung der wss. Lsg. bei steigender Temp. zu erkennen, was sich durch die mit steigender Temp. abnehmende Löslichkeit des Isobutylalkohols in W. erklärt. Daß zwischen *Löslichkeit und Oberflächenspannung* ein enger Zusammenhang besteht, ergibt sich auch daraus, daß Kochsalz die Löslichkeit des Anilins in W. und gleichzeitig die Oberflächenspannung der wss. Lsg. stark herabsetzt. Die Erklärung dieser geringen Oberflächenspannungen dürfte in der ungleichmäßigen Verteilung der gel. Fl. in der Lsg. liegen (vgl. hierzu DONNAN, BARKER, Proc. Royal Soc. London, Serie A. 85. 557; C. 1912. I. 192.) Beim Anilin und Phenol steigt die Löslichkeit mit der Temp., so daß die Oberflächenschicht, selbst wenn die Konz. nicht sinkt, weniger gesättigt wird, was beim Isobutylalkohol bis 80° nicht eintritt.

Wasser.					Phenol.				
t	17°	41°	59°	77°	t	49°	66°	81°	100°
D.	0,9988	0,9922	0,9840	0,9737	D.	1,0514	1,0387	1,0264	1,0121
O	72,886	69,283	66,573	63,256	O	36,540	34,728	33,159	31,098

*Isobutylalkohol*: D.<sup>15</sup> 0,8094, O<sup>15</sup> = 22,919.

In dieser Tabelle ist die Oberflächenspannung *O* in dyn/cm angegeben. Die Daten der Lsgg. sind im Original nachzusehen. (Journ. Chem. Soc. London 105. 260—72. Januar. Auckland, N. Z. Univ. College.) FRANZ.

Ralph Palliser Worley, *Die Oberflächenspannung von Gemischen*. Teil II. *Gemische von vollkommen mischbaren Flüssigkeiten und die Beziehung zwischen ihren Oberflächenspannungen und Dampfdrucken*. (Vgl. vorst. Ref.) Da offenbar ein, wenn auch nicht einfacher Zusammenhang zwischen *Oberflächenspannung und Dampfdruck* besteht, wurde die Oberflächenspannung der Gemische von 1. *Benzol* u. *Äthylchlorid*, 2. *Aceton* u. *Kohlenstoffdisulfid*, 3. *Pyridin* u. *Essigsäure*, deren Dampfdruckkurven von v. ZAWIDZKI (Ztschr. f. physik. Ch. 35. 129; C. 1900. II. 1005) bestimmt worden sind, ermittelt. Die erhaltenen Resultate führen zu folgenden Regeln: Wenn bei einer bestimmten Temp. die Dampfdrucke der Gemische zweier Fll. mit den nach der Mischungsregel in molekularen Verhältnissen berechneten übereinstimmen, so stimmt bei derselben Temp. die Oberflächenspannung der Gemische mit der nach  $O = V_1 O_1 + V_2 O_2$  berechneten überein, wenn  $V_1$  u.  $V_2$  die Volumina der Fll. im Gemisch u.  $O_1$  u.  $O_2$  die Oberflächenspannungen der reinen Fll. sind (Fall 1 bei 50°). Sind die Dampfdrucke größer als die berechneten, so sind die Oberflächenspannungen kleiner als die berechneten (Fall 2) und umgekehrt (Fall 3). Die Gemische von Bzl. und  $CCl_4$ , Ä. und  $CS_2$  und die Gemische von Methylalkohol, Äthylalkohol, Isopropylalkohol oder Isobutylalkohol und W. verhalten sich ebenfalls diesen Regeln

entsprechend; die wss. Gemische dieser Alkohole zeigen ferner, daß die Abweichung der Oberflächenspannung von der theoretischen geraden Linie um so größer ist, je mehr auch die Dampfdruckkurve von der geraden Linie abweicht. Ebenso erhöhen alle gel. festen Stoffe die Oberflächenspannung des Lösungsmittels und erniedrigen gleichzeitig den Dampfdruck. Endlich sind auch die Dampfdrucke der in vorst. Ref. behandelten Lsgg. viel größer als die des W. und daher auch viel größer als die theoretischen, während ihre Oberflächenspannungen erheblich unter den theoretischen liegen.

<i>Benzol.</i>			<i>Kohlenstoffdisulfid.</i>			<i>Pyridin.</i>		
<i>t</i>	<i>D.</i>	<i>O</i>	<i>t</i>	<i>D.</i>	<i>O</i>	<i>t</i>	<i>D.</i>	<i>O</i>
14	0,8854	28,606	14	1,2726	32,021	13	0,9882	38,000
45	0,8545	24,725	28,5	1,2521	27,971	49	0,9545	32,935
70	0,8300	21,607	44	1,2292	27,746	80	0,9062	28,334
<i>Äthylendichlorid.</i>			<i>Accton.</i>			<i>Essigsäure.</i>		
12,5	1,2579	31,914	14,4	0,7988	23,469	14,5	1,0553	27,195
43	1,2184	27,888	35	0,7770	21,139	52	1,0162	23,618
			53	0,7563	18,842	75	0,9913	21,305

Unter *O* stehen die Oberflächenspannungen in dyn/cm; die Daten der Gemische sind im Original nachzusehen. (Journ. Chem. Soc. London 105. 273—82. Januar. Auckland, N. Z. Univ. College.) FRANZ.

**E. Paternò und M. Cingolani**, *Studien über kolloidale Lösungen. III. Einfluß der Kolloide auf die Dissoziation der Elektrolyte.* Von den Methoden zur Best. der Dissoziation scheint den Vf. die kryoskopische in diesem Falle die geeignetste. Der F. von *Kaliumchlorid* wird in reinem W., sowie bei Ggw. verschiedener Kolloide bestimmt. Die Konstante der Schmelzpunktserniedrigung ändert sich bei Zusatz von *Gummi arabicum* u. *Dextrin* nur wenig und ist unabhängiger von der Konzentration des KCl, als dies in reinem W. der Fall ist. Bei Zusatz von Tannin geht der Mittelwert der Konstante, der in W. 34,6 beträgt, für 6,5% Tannin auf 35,0, nimmt bei wachsender Tanninkonzentration auf 32,4 ab und steigt bei 26% Tannin wieder bis auf 40,7. Diese unregelmäßigen Resultate erklären Vf. durch die Adsorption einerseits von W., andererseits des Salzes am Tannin, von denen die erstere eine Konzentrierung, die letztere eine Verd. der Lsg. zur Folge hat. Die gleichen Resultate werden bei Zusatz der drei Kolloide zu *Kaliumnitrat* u. *Kaliumsulfat* erhalten. Bei *Dikaliumphosphat* ist bei Ggw. von Tannin die Schmelzpunktserniedrigung auffallend gering, was sich aus einer Fällung von Tannin unter Mitreißen des Salzes erklärt. Leitfähigkeitsmessungen der gleichen Lsgg. bestätigen die Adsorption im Falle des Tannins durch Abnahme der Leitfähigkeit gegenüber den rein w. Lsgg. (Gazz. chim. ital. 44. I. 36—50. 18/1.; Kolloid-Ztschr. 14. 74—81. Februar 1914. [29/11. 1913.] Rom. Chem. Inst. d. Univ.) BYK.

**A. Dumanski**, *Über Kolloidallösungen. Einige Angaben zur Kenntnis der Kolloidallösungen.* In einer zusammenfassenden Schrift werden die vom Vf. ausgeführten Arbeiten über Kolloide (vgl. Kolloid-Zeitschrift 13. 222; C. 1913. II. 1911, und früher) behandelt. Dem experimentellen Teil geht ein historischer Teil voran, in welchem ein Überblick der Entw. der Kolloidchemie gegeben wird. (Sep. vom Vf. 146 Seiten. In russ. Sprache. Kiew 1913.) FISCHER.

**E. Biron und O. Morgulewa**, *Die Kompression beim Vermischen anormaler Flüssigkeiten.* In den früheren Arbeiten des einen der Vf. (vgl. BIRON, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 44. 1264; C. 1912. II. 2008) wurde die *Kompression beim*

Vermischen normaler *Fll.* untersucht. Nunmehr werden systematisch die *Kompressionen anormaler Fll.* und die hier herrschenden Gesetzmäßigkeiten einem Studium unterworfen. Vor allem soll die Frage gelöst werden, welche Form die *Kompressionskurven assoziierter Fll.* und solcher, welche Verbb. miteinander eingehen, besitzen. Es war zu erwarten, daß besonders einfache Verhältnisse sich bei *schwach assoziierten Fll.* erweisen werden. Aus diesem Grunde wurde als erstes Flüssigkeitspaar *Nitrobenzol-Anilin* gewählt. Die Kompression beim Vermischen der *Fll.* ist auf pyknometrischem Wege ermittelt worden. Zur Best. der *D. D.* dienten große Pyknometer zu 30 cem. Die Temp. war 20°. Die Genauigkeit der Bestst. der *D.* war 0,00002. Tabellarisch sind angegeben die Molekularkonzentrationen der *Fll.*; ihre *D.*; das Molekularvolumen, berechnet aus der *D.*; das Molekularvolumen, berechnet unter der Annahme, daß beim Vermischen der *Fll.* keine Kompression stattfindet, und die gefundene Kompression. 1. *Anilin-Nitrobenzol.* Die Gemische beider *Fll.* sind orangefarbt gefärbt. Die maximale Kompressibilität ist dem System mit 50 Mol.-% der Komponenten eigen; hieraus folgt, daß die Kompressibilität nach der für normale *Fll.* gültigen Formel berechnet werden kann:  $D = Kx(1 - x)$ , wo  $D$  die Kompressibilität,  $K$  eine Konstante und  $x$  die Zus. in Mol.-% bedeuten. Der Formel genügen nur Gemische mit 30 bis 70 Mol.-% Anilin. Lsgg. mit einem größeren Gehalt an einer der Komponenten verhalten sich anormal, indem sie Abweichungen von der Formel aufweisen. Zur Erklärung dieser Anomalie wird angenommen, daß beim Verdünnen des Anilins mit Nitrobenzol und umgekehrt eine Spaltung der assoziierten Anilinmoleküle in einfache erfolgt, und da der Assoziationsgrad nicht groß ist, so wird das Anilin schon bei relativ kleiner Konzentration aus einfachen Molekülen bestehen und ein Verhalten der normalen *Fll.* aufweisen. Das gleiche gilt auch für das wenig assoziierte Nitrobenzol. In einem bestimmten Konzentrationsintervall werden sich Gemische beider *Fll.* wie solche normaler *Fll.* verhalten. Wird Anilin mit einer nichtassozierten *Fll.* vermischt, so müssen Kompressionskurven resultieren, welche denjenigen für normale *Fll.* analog sind in dem Konzentrationsintervall, wo die Dissoziation des Anilins bereits eine vollständige ist. Die Unters. des Flüssigkeitspaares *Anilin-Benzol*, worin *Bzl.* als monomolekular betrachtet werden kann, ergab, daß ein Maximum der Kompression bei der Zus. 50 Mol.-% Anilin eintritt, und ein normaler Verlauf der Kompression nur bei mittleren Konzentrationen zu beobachten ist. Das Flüssigkeitspaar *Benzol-Nitrobenzol* zeigt für Gemische mit einem Überschuß *Bzl.* eine Übereinstimmung der nach der Formel  $D = K^1 x^2(1 - x)$  berechneten Werte der Kompressibilität; Gemische, welche mehr Nitrobenzol enthalten, zeigen starke Abweichungen, welche sich besonders deutlich bei der graphischen Darst. der Resultate (Kompressibilität als Ordinate, Mol.-% als Abszisse) zeigen. Die maximale Kompressibilität entspricht hier 65 Mol.-% *Bzl.*

Das Flüssigkeitspaar *Anilin-o-Toluidin*, trotzdem es aus assoziierten *Fll.* besteht, ergibt für die Kompression Werte, welche mit denen nach der obengenannten Formel erhaltenen übereinstimmen. Für die Berechnung der Kompression beim Vermischen je zweier Alkohole wurden die Messungen der *D.* von A. DORSCHESKI (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 46; C. 1911. I. 1407) verwendet. Die Kompression beim Vermischen folgender Alkohole wurde berechnet: *Methyl- und Äthylalkohol, Äthyl- und Propylalkohol, Methyl- und Propylalkohol, Äthyl- und Isobutylalkohol, Methyl- und Isobutylalkohol.* Die zwei ersten Flüssigkeitspaare zeigen keine oder fast keine Abweichung zwischen den gefundenen u. berechneten Werten für die Kompressibilität. Je weiter auseinander sich die einzelnen Komponenten in der homologen Reihe befinden, um so größer werden die Abweichungen. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 1985—2002. 30/12. 1913. St. Petersburg. Forstinstitut. Chem. Lab.)

E. Biron, N. Nikitin und S. Jacobson, *Die Kompression beim Vermischen von Flüssigkeiten, welche chemische Verbindungen miteinander bilden.* (Vgl. vorst. Ref.) Folgende Flüssigkeitspaare wurden untersucht. 1. *Anilin-Phenol*, ein Maximum der Kompression findet bei 50 Mol.-% Anilin statt. Die Konstante der Gleichung:

$$D = Kx(1-x)$$

ist ziemlich konstant bei 35° u. sinkt nur etwas bei großen Anilinkonzentrationen. 2. *Anilin-Metakresol*. B. eine Verb.  $C_6H_5NH_2 \cdot C_6H_4CH_3(ON)$ ; bezüglich der Kompression verhält sich bei 20° ähnlich wie das erste, ebenso das Flüssigkeitspaar. 3. *Anilin-Parakresol* bei 20° und 4. *o-Toluidin-Phenol* bei 35°. Alle vier Flüssigkeitspaare bilden je eine Verb. und weisen eine ziemlich starke Kompression 0,35 bis 0,7% (bezogen auf das Volumen der Lsg. mit 50 Mol.-%) auf. 5. *Phenol-Aceton*. B. eine Verb.  $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot 2C_6H_5OH$ . Das Maximum der Kompression liegt näher der Zus. mit 50 Mol.-% Phenol als 66,67%, was der Zus. der Verb. entsprechen würde. Die Kompression beim Vermischen dieser beiden Fl. ist recht groß und gleich 1,8 vom Volumen der Lsg. Wie der eine der Vf. in seinen früheren Arbeiten ausgeführt hat, wird die Kompression beim Vermischen zweier Fl. durch zwei Faktoren bedingt, einen physikalisch-mechanischen u. einen chemischen. Bei den Mischungen von Phenol aus Aceton bewirkt der erste Faktor eine Kontraktion und die B. der Verb. eine Dilatation der Lsg. Im vorliegendem Fall können beide Faktoren getrennt berechnet werden. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 2002—13. 30/12. 1913. St. Petersburg. Forstinstitut. Chem. Lab.)

FISCHER.

Gerhard C. Schmidt, *Passivität*. Nach Ansicht des Vf. stehen sich heute nur noch zwei Theorien der Passivität gegenüber, nämlich die Oxydtheorie und die Wasserstofftheorie, nach welcher die Metalle Eisen etc. von Natur aus passiv sind und nur durch die Ggw. von Wasserstoff aktiv gemacht werden. Einige neue im Laboratorium des Vf. ausgeführten Verss. stützen die letztere Theorie. So gelang es z. B. nachzuweisen, daß passives Nickel u. Chrom durch Abschmiegeln in einer Wasserstoffatmosphäre passiv bleiben, da diese Metalle keinen  $H_2$  aufzulösen vermögen, während Eisen, das stets  $H_2$  gelöst enthält, unter diesen Bedingungen aktiv wird. Besonders entscheidend ist ein Versuch, bei welchem Eisen durch Diffusion von  $H_2$  im Eisen selbst aktiviert wird. Das Potential einer Eisenelektrode wurde auf der einen Seite gemessen, während an der anderen Seite elektrolytisch Wasserstoff entwickelt wurde. Hierbei trat nach kurzer Zeit Aktivierung ein. Dasselbe Resultat wurde mit Chrom erzielt, das elektrolytisch auf einem Stahlblech niedergeschlagen war. (Chem. News 109. 38—40. 23/1. 51—54. 30/1. Vortr. vor der Faraday Soc. [12/11.\* 1913.]

SACKUR.

E. P. Schoch, *Der Mechanismus der Anodenreaktionen und das Verhalten von Eisen- und Nickelanoden*. Das Verhalten der verschiedenen Anoden läßt sich am besten durch die Annahme erklären, daß der primäre Anodenvorgang nicht in der Auflösung von Metallionen, sondern in der Entladung von Anionen besteht, und daß das Eintreten von Passivität oder Aktivität von der Geschwindigkeit abhängt, mit welcher die entladenen Anionen mit dem Metall reagieren. (Chem. News 109. 75—76. 13/2. 87—88. 30/2. 1914. [12/11.\* 1913.] Vortr. vor der Faraday Soc.)

SACKUR.

Carl Drucker, *Das Dissoziationschema ternärer Elektrolyte.* (Zusatzbemerkung.) Auf die Bemerkung von WEGSCHEIDER (S. 73) erwidert der Vf., daß er nur von starken Elektrolyten gesprochen hatte. Übrigens ist er der Ansicht, daß auch für die zweibasischen organischen Säuren das einfache Schema nicht ausreicht, sondern daß Komplexbildung angenommen werden muß. (Ztschr. f. Elektrochem. 20. 83 bis 84. 1/2. [7/1.]. Leipzig. Physik. Chem. Inst.)

SACKUR.



O. W. Richardson, *Die positiven Ionen aus heißen Metallen.* (Vgl. Philos. Magazine [6] 26. 452; C. 1913. II. 1542.) Vf. untersuchte mit einer gegen früher verbesserten Versuchsanordnung die beim Erhitzen von *Platin, Manganin, Eisen* und *Kaliumsulfat* emittierten Ionen, indem er ihr „elektrisches At.-Gew.“  $m/m_1$  ermittelte;  $m/m_1$  wird erhalten, wenn man  $e/m$  für ein einwertiges elektrolytisches Ion vom At.-Gew. 1 (9649 E.M.E.) durch das gemessene  $e/m$  dividiert. Platin emittiert bei mehrstündigem Erhitzen Ionen, für die  $m/m_1$  nahe bei 40 liegt. Nach etwa 36stdg. Erhitzen werden Ionen für  $m/m_1$  erhalten, die kleiner sind (24 bis 25). Die von Manganin beim Erhitzen abgegebenen Ionen haben elektrische Atomgewichte, deren Mittel ebenfalls bei 40 liegt. Dasselbe gilt für die positiven Ionen aus Eisen. Kaliumsulfat liefert, auf Pt erhitzt, Ionen, für die  $m/m_1$  im Mittel 40,2 betrug. In allen Fällen handelt es sich nach Ansicht des Vfs. um die Emission von Ionen  $K_+$ ; daß der theoretische Wert für  $K_+$  39,1, also etwas niedriger als die beobachteten Werte ist, spricht nicht gegen diese Auffassung, da auch für die aus Kaliumsulfat emittierten positiven  $K$ -Ionen ein etwas höherer Wert erhalten wurde. Über die Diskussion anderer Erklärungsmöglichkeiten muß im Original nachgelesen werden. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 89. 507—24. 2/2. 1914. [13/11.\* 1913.] Princeton Univ.)

BUGGE.

R. D. Kleeman, *Über die Abhängigkeit der relativen Ionisation in verschiedenen Gasen durch  $\beta$ -Strahlen von deren Geschwindigkeit und über ihren Einfluß auf die von  $\gamma$ -Strahlen erzeugte Ionisation.* Schon nach früheren Verss. des Vfs. (vgl. Proc. Royal Soc. London, Serie A, 83. 530; C. 1910. II. 70) ist die durch  $\beta$ -Strahlen hervorgerufene Ionisation unabhängig von der Geschwindigkeit der Strahlen. Im Laufe weiterer Unterss., bei denen die heterogenen  $\beta$ -Strahlen, deren Ionisationen gemessen wurden, durch Anwendung eines Magnetfeldes — durch graduelle Abbeugung langsamer Strahlen — nach Belieben härter gemacht werden konnten, zeigte sich, daß der Härtegrad der Strahlen keinen Einfluß auf die relative Ionisation der Gase (Wasserstoff und Methyljodid) ausübt. Dieses Resultat ist von Bedeutung für den Mechanismus der Ionisation in einem Gefäß, das  $\gamma$ -Strahlen passieren. Diese Ionisation setzt sich zusammen: 1. aus der von den  $\beta$ -Strahlen aus der Gefäßwand erzeugten Ionisation, 2. aus der Ionisation, die von den sekundären  $\gamma$ -Strahlen, welche die Gefäßwand emittiert, hervorgerufen wird, 3. aus der Ionisation, die durch die Absorption der primären  $\gamma$ -Strahlen durch das Gas entsteht. Vf. zeigt, daß die unter 2. genannte Ionisation eine wichtigere Rolle spielt, als bisher angenommen wurde. Im Anschluß hieran wird die Natur des Vorgangs bei der Ionisierung durch  $\gamma$ - oder X-Strahlen erörtert. — Verss. zur Entdeckung der Ionisation, die wahrscheinlich bei der Emission eines  $\beta$ -Strahls von den Rückstoßatomen oder -molekülen erzeugt wird, ergaben ein negatives Resultat. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 17. 314—20. 30/1. 1914. [27/10.\* 1913.] EMMANUEL Coll.)

BUGGE.

W. Lawrence Bragg, *Die Analyse der Krystalle mit dem X-Strahlenspektrometer.* (Vgl. S. 941.) Das von W. H. BRAGG beschriebene X-Strahlenspektrometer gestattet, die Reflexion der X-Strahlen durch Krystalle zu untersuchen und damit Einblicke in die *Struktur der Krystalle* zu gewinnen. Vf. teilt die Resultate seiner Unterss. über die Krystallstruktur von *Natriumchlorid, Fluorit, Zinkblende, Pyrit* u. *Calcit* mit; sie entziehen sich auszugsweiser Wiedergabe. Ein quantitativer Vergleich der erhaltenen Spektren läßt schließen, daß das Zerstreungsvermögen eines Atoms sich mit seinem At.-Gew. ändert. Beim Flußspat z. B. ist das Zerstreungsvermögen der beiden Fluoratomme zusammen (At.-Gew.  $2 \times 19 = 38$ ) gleich dem des Calciumatoms allein (At.-Gew. 40). Die „normalen“ Spektren, die von einer Serie von identischen Krystallflächen reflektiert werden (Spektre 1. bis 5. Ordnung),

haben Intensitäten, die sich wie 1:0,2:0,07:0,03:0,01 verhalten. Hieraus lassen sich die Intensitäten der Spektren, die für eine bestimmte Krystallstruktur zu erwarten sind, theoretisch berechnen. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 89. 468 bis 489. 2/2. 1914. [27/11.\* 1913.] BUGGE.

**J. Stark**, *Weitere Resultate über den Effekt des elektrischen Feldes auf Spektrallinien*. In Fortsetzung der bereits referierten Arbeit (S. 214) über die Zerlegung von Spektrallinien im elektrischen Felde hat der Vf. einige neue Beobachtungen gemacht. Es gelang ihm, an den stärksten Wasserstoff- u. Heliumlinien auch einen Longitudinaleffekt zu finden, u. zwar sind die hierbei neu auftretenden Linien im Gegensatz zum Quereffekt unpolarisiert. Der Abstand der Komponenten einer Linie erwies sich als proportional der Feldstärke. Die Intensitäten der einzelnen Komponenten sind verschieden; im allgemeinen wächst mit steigender Feldstärke die relative Intensität der schwächeren Linie. Wahrscheinlich beruht die sog. Druckverschiebung von Serienlinien auf dem Effekt elektrischer Felder.

Läßt man ein elektrisches Feld auf Wasserstoffkanalstrahlen einwirken, so wird bei gleicher Richtung von Feld und Kanalstrahlen die kurzwellige Komponente jeder Linie intensiver als die langwellige; bei entgegengesetzter Richtung von Feld und Geschwindigkeit tritt das Umgekehrte ein. In einem Gemisch von Helium und Wasserstoff dagegen ist kein Unterschied in den Intensitäten nachzuweisen. Diese merkwürdigen Ergebnisse stehen im Einklang mit früheren theoretischen Anschauungen des Vf. (Die Naturwissenschaften 2. 145—48. 13/2. [31/1.] Aachen. Physik. Inst. Techn. Hochschule.) SACKUR.

**A. Rodzewitz**, *Eine neue Relation für die Berechnung der latenten Verdampfungswärme verschiedener Stoffe*. Bei der Berechnung der latenten Verdampfungswärme des *W*. nach der Formel von REGNAULT  $\zeta = 606,5 - 0,695 t$  erweist es sich, daß dieselbe bei 873° gleich 0 wird. Die Anwendbarkeit der thermodynamischen Ableitung:  $\zeta = AT(\sigma - s) \frac{dp}{dT}$ , wo  $\zeta$  die latente Verdampfungswärme,  $A = \frac{1}{\sigma - s}$ ,  $T$  absolute Temp.,  $\sigma$  spezifisches Volumen der gesättigten Dämpfe,  $s$  spezifisches Volumen der Fl. und  $p$  den Dampfdruck bei gegebener Temp. bedeuten, ist beschränkt, da  $\sigma$  u.  $s$  bei hohen Temp. nur schwer zu bestimmen sind. Verfasserin schlägt für die Berechnung der latenten Verdampfungswärme die Formel:

$$\zeta = \frac{NT^2(\pi - p)}{m \cdot \pi \cdot p} \cdot \frac{dp}{dT}$$

vor. In derselben bedeuten  $\zeta$  die latente Verdampfungswärme,  $N$  eine Konstante,  $\pi$  den kritischen Druck,  $p$  den Dampfdruck bei gegebener Temp.,  $T$  die absolute Temp. und  $m$  das Molekulargewicht. Dieselbe wurde abgeleitet unter der Voraussetzung, daß  $(\sigma - s)$  annähernd umgekehrt proportional ist dem Dampfdruck  $p$  und abhängig vom kritischen Druck  $\pi$  ist.  $(\sigma - s) = F \left[ \frac{(\pi - p) T}{p} \right]$ . Der einfachste Ausdruck

für eine Funktion ist:  $\sigma - s = \frac{k(T/\pi - p)}{p}$ . Außerdem gilt die Beziehung:

$k \cdot A \cdot m \cdot \pi = N$ . Die Prüfung obiger Formel an den Beispielen von *W*., Schwefelkohlenstoff, Äther, Chloroform, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff,  $\text{SnCl}_2$ , Methylalkohol, Äthylalkohol, Propylalkohol, ameisensaurem Methyl und ameisensaurem Äthyl wird gezeigt, daß  $N$  konstant und gleich 1,90—2,03 ist. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. Phys. Tl. 355—61. 11/2. St. Petersburg.) FISCHER.

**M. Padoa** und **B. Foresti**, *Verbrennungswärmen phototropischer Substanzen*. (Vgl. S. 604.) Die Verbrennungswärmen der Licht- u. Dunkelformen von *Salicyliden-*

$\beta$ -naphthylamin u. Benzaldehyd-Phenylhydrazon sind innerhalb der Fehlergrenzen miteinander identisch, so daß bei der phototropischen Umwandlung dieser Substanzen der Energieinhalt nicht merklich verändert wird. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 23. I. 95—98. 13/1. Bologna. Univ.-Lab. f. allgemeine Chemie.) BYK.

Marcel Brillouin, *Strahlung und spezifische Wärmen*. (Vgl. Ann. Chim. et Phys. [8] 28. 48; C. 1913. I. 1082.) Wenn ein Körper sich mit seiner Umgebung im thermischen Gleichgewichte befindet, so verteilt sich die Energie zwischen diesem Körper u. dem Äther in ganz bestimmter Weise. In der modernen Theorie der spezifischen Wärmen drückt man dieses Verteilungsgesetz in Form eines Postulates aus: Jede Freiheit der Körper absorbiert nur die Energie eines PLANCK'schen Resonators von gleicher Periode. Dieses EINSTEIN'sche Postulat ist nicht ohne weiteres einleuchtend. Es wird daher für den Verteilungssatz eine andere Ableitung gegeben, die sich auf die bekannten Ergebnisse der elementaren Theorie der Strahlung stützt u. sie verallgemeinert. (Annales de Physique [9] 1. 13—19. Jan.) MEYER.

L. Crussard, *Entflammbarkeitsgrenzen und spezifische Verzögerung der Entflammbarkeit*. (Vgl. S. 846.) Diskussion der früher gegebenen Gleichungen an der Hand einiger Kurven. (C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 340—43. [2/2.\*]) MEYER.

## Anorganische Chemie.

A. Gutbier und B. Emslander, *Über kolloides Selen*. Die Vf. haben bereits im Sommer 1912 das gleiche Verf. benutzt wie J. MEYER (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3089; C. 1913. II. 1915), um nicht allein Hydrosole, sondern auch Alkosole des Selens zu bereiten (vgl. Dissertation von R. EMSLANDER bei PH. BRÖNNER, Eichstätt). Die Angabe der Fähigkeit des Hydrazins, Krystalloide in Kolloide zu verwandeln, ist nicht neu, sie rührt von EPHRAIM, PIOTROWSKI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 386; C. 1911. I. 964) her. Die ersten Verss., Kolloide mit Hilfe von Hydrazin zu bereiten, sind von A. GUTBIER ausgeführt worden. Es wurden nach diesem Verf. außer kolloidem Selen auch kolloider Phosphor und kolloides Arsen hergestellt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 466—67. 24/2. [29/1.] Lab. f. Elektrochemie u. Techn. Chemie d. Techn. Hochsch. Stuttgart.) BLOCH.

F. Olivari, *Über die Eigenschaften des Jods als kryoskopisches Lösungsmittel*. I. Mitteilung (vgl. dazu auch Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 18. II. 384 und 19. I. 488; C. 1910. I. 408 und II. 136). Vf. bestätigt die BECKMANN'schen Verss. (vgl. Ztschr. f. anorg. Chem. 77. 200 u. 275; C. 1912. II. 1716 u. 1894). Eine zur Verwendung als kryoskopisches Lösungsmittel geeignete Substanz muß eine genügend hohe Krystallisationsgeschwindigkeit besitzen (K-G) u. außerdem in der Nähe des F. freiwillig genügend Krystallkeime ausbilden (K-Z), damit Unterkühlungen nicht eintreten können. Die Best. von K-G wurde nach der Methode von MOORE im U-Rohr von 2 mm lichter Weite vorgenommen (Tabelle im Original). Die Werte waren in der Nähe des F. genügend groß und nahmen mit wachsender Unterkühlung rasch zu, so daß sich die Ermittlung von K-Z erübrigte. Als App. diente der gewöhnliche BECKMANN'sche mit Paraffinbad. Bei der Fl. von hoher D. war kräftiges Rühren notwendig, um konstante Thermometerablesungen zu erzielen. Die Menge des bei den Verss. sublimierenden Jods war so gering, daß sie vernachlässigt werden konnte. Die kryoskopische Konstante wurde an  $\text{Sn}_4$ ,  $\text{Sb}_3$ ,  $\text{As}_3$  und  $\text{Hg}_2$ , in ziemlicher Übereinstimmung mit dem BECKMANN'schen Wert zu 213 ermittelt. Untersucht wurde das Verhalten einer Reihe von organischen Verbb.

Jodoform, p-Dibrombenzol, Azobenzol, Naphthalin, Diphenyl, p-Dinitrobenzol, Benzoesäureanhydrid, Phenanthrenchinon,  $\beta$ -Jodpropionsäure u. Benzoesäure). Es ergab sich, daß die Mol.-Geww. nur in stark verd. Lsg. n. sind, aber mit steigender Konzentration sehr rasch zunehmen, auch bei Stoffen, welche sonst keine besondere Tendenz zur Polymerisation besitzen. Ferner, daß dieses Anwachsen um so ausgeprägter wird, je mehr man von den KW-stoffen zu den hydroxylhaltigen Verb. übergeht. Berechnet man die Konzentrationen auf Volumina statt auf Gewicht, so wird diese Abweichung weniger auffallend. Sehr starke Abweichungen zeigen  $\beta$ -Jodpropionsäure und Benzoesäure; Benzoesäureanhydrid und Phenanthrenchinon nehmen eine Mittelstellung zwischen den KW-stoffen und den hydroxylhaltigen Verb. ein. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22. II. 697—702. 21/12. 1913. Parma. Allg. Chem. Lab. d. Univ.) CZENSNY.

F. Olivari, *Über die Eigenschaften des Jods als kryoskopisches Lösungsmittel.* Fortsetzung (s. vorst. Ref.). Neue Messungen in der S-Gruppe (Tabelle im Original). Schwefel besitzt in konz. Lsgg. die Molekülgröße  $S_8$ , in verd. Lsgg. viel geringere Werte. Selen gibt Werte zwischen Se und  $Se_2$ , nur in sehr konz. Lsgg. ist es biatomig. Das Tellur zeigt beim Mischen mit Jod ausgeprägte thermische Erscheinungen (Entw. von Wärme), die Werte stimmen annähernd auf das einfache Mol., wahrscheinlich bilden sich Verb. vom Typus  $TeJ_x$ . Die Ergebnisse bilden eine Bestätigung der Resultate von BECKMANN (vgl. Ztschr. f. anorg. Ch. 80. 221; C. 1913. I. 2091). Die Alkalijodide und die organischen Ammoniumjodide zeigen in geschm. Jod ein anormales Verhalten, indem der Wert für das Mol.-Gew. mit wachsender Konzentration bis zu einem Maximum zunimmt, um darauf wieder zu fallen. Gefunden wurde diese Erscheinung an KJ, RbJ,  $NH_4J$ ,  $C_6H_5 \cdot NH_2 \cdot HJ$ ,  $(CH_3)_4NJ$ ,  $C_6H_5 \cdot (CH_3)_3N \cdot J$  und  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot (CH_3)_3N \cdot J$ . Um genaue Resultate zu erhalten, erwies sich der Ausschluß von Feuchtigkeit als notwendig, da viele der untersuchten wasserfreien Salze, bezw. ihre Polyjodide stark hygroskopisch sind.

Für das KJ wurden zum Vergleich die Werte für die elektrische Leitfähigkeit in geschm. Jod herangezogen. Die Erscheinung läßt sich am besten so deuten, daß man neben einer Assoziation auch eine gleichzeitige Dissoziation u. Polymerisation annehmen muß. Während sowohl durch Assoziation wie Dissoziation der Wert für das Mol.-Gew. abnehmen muß, nimmt er infolge von Polymerisation zu. Da nun wachsende Konzentration in den verdünnteren Lsgg. hauptsächlich ein Abnehmen der Dissoziation zur Folge haben wird, muß naturgemäß der Wert für das Mol.-Gew. zunehmen. Dagegen bewirkt wachsende Konzentration in den konz. Lsgg. vornehmlich eine Steigerung der Assoziation u. damit ein Sinken des Mol.-Gew.-wertes. In den mittleren Konzentrationen überwiegt der steigernde Einfluß der abnehmenden Dissoziation u. der Polymerisation. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 23. I. 41—45. 21/1. 1914.) CZENSNY.

A. Koenig und E. Elöd, *Zur Frage der Stickstoffoxydation bei elektrischen Entladungen. II. Über die Aktivierung von Stickstoff und Sauerstoff im Gleichstromglimmbogen.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 132; C. 1913. I. 597.) Das goldgelbe Nachleuchten ist eine Begleiterscheinung des aktiven N, aber nicht ein Beweis für seine Existenz. Bewiesen wird diese durch die Reaktionsprodd., die aus N und anderen reaktionsfähigen Stoffen bei Zimmertemp. entstehen, u. deren B. durch einen O-Gehalt des Gases nicht zu erklären ist. Hiergegen konnte der Einwand erhoben werden, daß vielleicht das zugemischte Gas in die Entladungsbahn gelangt sei. Um diese Bedenken zu beseitigen, haben Vf. die Aktivierung des N nicht durch Funkenentladungen, sondern durch einen Gleichstromglimmbogen

bewirkt, dessen der Pumpe zugewandte Elektrode geerdet war. So war weder Durchmischung, noch Nebenentladung zu befürchten. Die Versuchsanordnung u. Arbeitsweise werden im Original an Hand einer Figur beschrieben. Als Stromquelle dienten zwei in Serie geschaltete Gleichstromgeneratoren zu je 3000 Volt; durch einen Glühlampen-Vorschaltwiderstand wurden 80—90% der elektrischen Energie aufgenommen zwecks Erzielung eines zwischen 3 mm starken Eisendrähten völlig stabil brennenden Glimmbogens.

Der gereinigte N sendet beim Durchgang durch den Glimmbogen ein helles, orangegelbes Licht aus, in dessen Spektrum bei etwa 15 mm Hg-Druck die erste Bandengruppe stark vorherrscht, und leuchtet so intensiv nach, daß die drei charakteristischen Banden des Nachleuchtens auch bei Tageslicht mit einem Taschenspektroskop erkennbar sind. Die Farbe ändert sich mit Abnahme der Helligkeit; sie erscheint anfangs goldgelb, dann ist sie mehr lila, schließlich grau. — Vf. haben dem leuchtenden N verschiedene Gase zugemischt, deren Einfluß auf das Leuchten beobachtet und auf etwaige Rk.-Prodd. geprüft. N wirkte lediglich als Verdünnungsmittel für das leuchtende Gas; ebenso verhielten sich H, H<sub>2</sub>O-Dampf und auch O. Jedoch fiel die Prüfung auf Rk.-Prodd. hier stets negativ aus. — Von den KW-stoffen verhielt sich nur das *Methan* dem aktiven N gegenüber indifferent. Die ungesättigten KW-stoffe *Äthylen* u. *Acetylen* reagierten sehr energisch unter B. von *Blausäure*. Sorgfältig gereinigtes olefinfreies *Pentan* gibt *Amylen*, NH<sub>3</sub> und Spuren HCN. Mit *Stickstoffperoxyd* reagiert der aktive N anscheinend sehr heftig; das N-Leuchten wurde momentan ausgelöscht, und es entstand eine kurze, schwach blauviolette Flamme.

Diese Verss. zeigen, daß nicht nur typisch ungesättigte Stoffe, wie Äthylen, Acetylen, Stickoxyd, sondern auch scheinbar gesättigte, wie Pentan, mit aktivem N zu reagieren vermögen. In letzterem Fall ist der aktive N ein empfindliches Reagens auf eine geringe, sonst durch kein Mittel erkennbare Dissoziation des Pentans. — Der in elektrischen Entladungen erzeugte aktive O dürfte gegenüber dem N eine Aktivität besitzen, welche die des Ozons noch übertrifft. Das Nachleuchten in reinem O läßt erkennen, daß eine von Ozon verschiedene aktive Sauerstoffmodifikation auch außerhalb der Entladung kurze Zeit existenzfähig ist. Wird (trockner, ozonfreier) elektrolytischer Sauerstoff unter vermindertem Gasdruck (1—20 mm Hg) elektrischen Entladungen ausgesetzt, so zeigt er beim Verlassen der bläulichweißen Entladungsbahn ein schwaches, blaugrünes Nachleuchten, das von viel kürzerer Lebensdauer ist als das helle, goldgelbe Leuchten in reinem N oder das gelbgrüne von N-haltigem O. Vf. haben Sauerstoff unter geeignetem Minderdruck der Einw. des Gleichstromglimmbogens ausgesetzt und dem nachleuchtenden Gas nachleuchtenden N zugemischt. Die eintretende Rk. zeigt sich darin, daß das Leuchten aufhört, und in dem Gasgemisch Stickoxyd nachzuweisen ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 516—22. 21/2. [2/2.] Karlsruhe i. B. Chem. Inst. d. Techn. Hochschule.)

JOST.

A. Koenig und E. Elöd, *Zur Frage des Stickstoffnachleuchtens*. (Vgl. TIEDE, DOMCKE, S. 332 und 851, sowie das vorstehende Ref.) Durch Kaliumdampf bei etwa 200° von Sauerstoff befreiter N leuchtet bei Drucken von 1—20 mm Hg prächtig nach. In der elektrischen Entladung wird der N aktiviert und bleibt auch außerhalb der Entladungsbahn noch kurze Zeit chemisch reaktionsfähig, greift z. B. Hg sofort unter Nitridbildung an. Diese Rk. erfolgt unter Verschwinden des gelben Nachleuchtens und kurzem Aufblitzen von grünlichem Hg-Licht. Dem N beigemischt, verhindert Hg-Dampf das Auftreten des gelben Leuchtens; ebenso wirken Alkalimetalldämpfe. Bei den Verss. der genannten Autoren dürfte zwar O, nicht aber Metaldampf vollkommen entfernt gewesen sein. Die An-

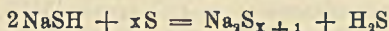
ordnung der Apparatur und die Ausführung der Verss. erläutern Vff. im Original an Hand einer Skizze. Sämtliche Beobachtungen stehen mit denen von TIEDE, DOMCKE in Einklang, doch geben ihnen Vff. die folgende Erklärung. Das Nachleuchten des N wird schon durch sehr geringe Spuren von Metalldämpfen oder Metallstaub stark beeinträchtigt, einmal infolge Rk. des N mit dem Metalldampf, sodann weil Metalldampf infolge seiner besonders leichten Ionisierbarkeit relativ stärker als N sich an der Stromleitung beteiligt und so den Aktivierungsgrad des N von vornherein herabsetzt. Die größte Helligkeit und längste Dauer des Nachleuchtens beobachtet man bei völligem Ausschluß von Hg-Dampf in reinem Azid-N von nicht zu geringer Dichte, wenn dessen sehr geringer Gehalt an Metalldampf in Form von Nitrid sehr kleiner Dissoziationsspannung oder als Oxyd bereits niedergeschlagen ist. Das Nachleuchten läßt sich um so leichter beobachten, je größere Dimensionen der App. hat; Gasdruck, sowie Art u. Stärke der Entladung sind wesentlich für die Intensität des Nachleuchtens. — Tritt O zu metalledampfhaltigem N, so wird zunächst das Metall oxydiert und infolgedessen das Nachleuchten verstärkt, aber nur solange, wie O zur Oxydation verbraucht wird; ein Überschuß an O schwächt das Leuchten oder beseitigt es ganz. Alle diese Erscheinungen sind mit der Annahme einer Aktivierbarkeit des N durchaus verträglich. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 523—29. 21/2. [2/2.] Karlsruhe i. B. Chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) JOST.

**B. J. Strutt**, *Versuche zur Beobachtung der Entstehung von Neon oder Helium durch elektrische Entladung*. Bei einer Nachprüfung der Verss. von COLLIE und PATTERSON (vgl. Journ. Chem. Soc. London 103. 419; C. 1913. I. 2093) konnte das von diesen Forschern erhaltene Resultat — die angebliche Bldg. von Neon oder Helium aus Wasserstoff unter dem Einfluß einer elektrischen Entladung — nicht bestätigt werden. Auch bei der Bestrahlung von Kaliumsalzen mit Kathodenstrahlen ließ sich, im Gegensatz zu den Angaben von J. J. THOMSON (vgl. Proc. Royal Soc. London, Serie A, 89. 1; C. 1913. II. 1103), spektralanalytisch das Auftreten von Helium oder Neon nicht nachweisen. Die Empfindlichkeit des Neonnachweises war derart, daß das Neon in  $\frac{1}{100}$  bis  $\frac{1}{1000}$  ccm Luft noch deutlich entdeckt werden konnte. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 89. 499—506. 2/2. 1914. [11/12.\* 1913.] South Kensington. Imp. Coll.) BUGGE.

**Alexander Rule und John Smeath Thomas**, *Die Polysulfide der Alkalimetalle. Teil I. Die Polysulfide des Natriums*. Die Beobachtung, daß Schwefel mit Natriumhydrosulfid in alkal. Lsg. leicht reagiert unter Entw. von  $H_2S$  und B. von Polysulfiden (vgl. Journ. Chem. Soc. London 103. 871; C. 1913. II. 749), wurde nun systematisch verfolgt, um die B. bestimmter Polysulfide nachzuweisen. Wechselnde Mengen Schwefel wurden zu alkoh. Lsgg. von Natriumhydrosulfid stets gleicher Konz. zugefügt; eine annähernd gesättigte Lsg. des Hydrosulfids wurde erhalten durch Zusatz von 2 g Na zu 40 ccm absol. A., Sättigen dieser Lsg. durch den Rückflußkühler hindurch mit trockenem  $H_2S$  und Verjagen des Überschusses von  $H_2S$  durch Kochen auf dem Wasserbad unter Durchleiten eines kräftigen Stromes von trockenem Wasserstoff. Diese Lsg. wurde auf dem Wasserbad im H-Strome erhitzt, bis sämtlicher zugesetzter Schwefel gelöst war, u. die Lsg. dann zur Abscheidung des festen Prod. entweder durch Eindampfen ohne Kühlwrkg. des Kühlers konz., oder nach dem Abkühlen mit trockenem Ä. behandelt. Es wurden Mengen von Schwefel zugegeben, wie sie dem Di-, Tri-, Tetra- und Pentasulfid entsprechen und auch ein großer Überschuß von Schwefel, und in jedem Fall eine Best. des Polysulfidschwefels nach KÜSTER u. HEBERLEIN (Ztschr. f. anorg. Ch. 43. 53; 44. 431; C. 1905. I. 497. 1302) und daneben eine Best. des Natriums u. des

Gesamtschwefels vorgenommen. Es zeigte sich, daß nur bei den Verhältniszahlen des Tetrasulfids ein reines Prod. erhalten werden konnte. Unterhalb dieser Proportionen sind die Prodd. wahrscheinlich Gemische des Tetrasulfids mit unverändertem Hydrosulfid. Bei der Pentasulfidstufe ist das feste Prod. ein Gemisch von Tetrasulfid und Schwefel, während bei Anwendung größerer Mengen von Schwefel Anzeichen der Ggw. eines höheren Polysulfids im festen Gemisch vorhanden sind. — In alkoh. Lsgg. des Hydrosulfids werden größere Mengen Schwefel gel. als nach KÜSTER und HEBERLEIN in wss. Lsgg. des Natriummonosulfids und es ist danach wahrscheinlich, daß in alkoh. Lsgg. noch mehr komplexe Polysulfide vorhanden sind, als in wss. Lsgg. Ein Kennzeichen der Rk. liegt in der Tiefe der Farbe der Lsgg., welche mit der Menge zugefügten Schwefels steigt; während das Tetrasulfid gelb, seine Lsg. dunkelrot ist, wird die Lsg. bei zunehmendem S-Gehalte ganz undurchsichtig.

Bestimmung des entwickelten  $H_2S$ . Nach der Gleichung:



ist die gebildete Menge  $H_2S$  streng proportional dem bei der Rk. angewendeten Hydrosulfid. Die in einem eigens konstruierten App. vorgenommene Best. des bei Zugabe verschieden großer Mengen S entwickelten und durch einen H-Strom in konz. Bromwasser geleiteten Schwefelwasserstoffs ergab bei graphischer Aufzeichnung eine Kurve, welche zeigt, daß zuerst eine allmähliche Steigerung in der Entw. von  $H_2S$  mit der Steigerung des S-Zusatzes erfolgt. Der erste Teil der Kurve liegt sehr nahe der theoretischen geraden Linie für die  $H_2S$ -Werte, wo das Tetrasulfid das einzige gebildete Polysulfid vorstellt, dann aber erfolgt mit dem Zusatz von weiterem Schwefel eine graduelle Abweichung von dieser Geraden, u. zwar liegen alle Punkte der Kurve unterhalb dieser Geraden; daraus folgt — in Übereinstimmung mit den oben beschriebenen Verss. —, daß, wenn überhaupt, nur wenig Di- oder Trisulfid gebildet wird. Bei der Tetrasulfidstufe wird beträchtlich weniger  $H_2S$  entwickelt, als entwickelt werden müßte, wenn Tetrasulfid das einzige in Lsg. befindliche Polysulfid wäre, wieder in Übereinstimmung mit den Resultaten anderer Verss. Die Lsg. muß deshalb ein Gleichgewichtsgemisch von Tetrasulfid, höheren Polysulfiden und unverändertem Hydrosulfid enthalten. — Über der Pentasulfidstufe werden die  $H_2S$ -Werte nahezu konstant. Der höchste Wert (erhalten bei Zugabe von überschüssigem S) ist nicht sehr viel geringer als das erreichbare Maximum. Mit zunehmendem S-Gehalt steigt wahrscheinlich die Konzentration der höheren Polysulfide. Bei der Hexasulfidstufe scheidet sich bei mäßig rascher Verdunstung der Lsg. ein Teil der höheren Verb. in freiem Zustand ab. — Das *Natriumtetrasulfid*,  $Na_2S_4$ , ist also immer das Hauptprod. der Wrkg. von Schwefel auf alkoh. Lsgg. von Natriumhydrosulfid; es bildet dunkelgelbe, olivgrünstichige Krystalle (mkr. Würfel), wird bei  $115-120^\circ$  orangerot, beginnt bei  $258^\circ$  zu sintern und schm. bei etwa  $267^\circ$  zu einer dunkelroten Fl.; es ist außerordentlich hygroskopisch, ll. in W. zu klarer, tief orangeroter Lsg., welche beim Erhitzen dunkler wird und an der Luft Schwefel abscheidet.

Werden Lösungen von Polysulfiden mit überschüssigem, fein verteiltem Kupfer gekocht, so findet vollständige Reduktion mit B. einer farblosen Lsg. statt, aus welcher sich beim Eindunsten ein Gemisch von NaSH und  $Na_2S$  abscheidet. — Wirkt metallisches Natrium auf eine alkoh. *Natriumtetrasulfidlsg.*, so bildet sich  $Na_2S_3$ ; in der Lsg. verbleibt NaSH. Das *Natriumdisulfid*,  $Na_2S_2$ , ist ein hellgelbes, mikrokristallinisches Pulver, ll. in W. zu einer tiefgelben Lsg., welche zum Unterschied von Tetrasulfid beim Kochen nur wenig dunkler wird; es ist wl. in k. A., beim Erhitzen mit A. bildet sich eine grüne Lsg., welche bei weiterem Erhitzen gelb und wolkig trüb wird (B. von Schwefel?). Die grüne Lsg. rührt

wohl von der bei Schwefelverb. häufig auftretenden blauen Farbe der Zersetzungslsg. und der gelben Polysulfidlsg. her. Das Disulfid wird beim Erhitzen dunkler und schm. zu einer dunkelroten Fl. (Journ. Chem. Soc. London 105. 177—89. Januar. Anorg. Lab. Univ. Liverpool.) BLOCH.

J. N. Brönsted, *Zur Thermodynamik der Calciumwasserstoffbildung*. Die B. von Calciumwasserstoff ist bei Rotglut reversibel. Deswegen war es aussichtsvoll, die Dissoziationsdrucke zu messen. Der  $\text{CaH}_2$  wurde durch Überleiten von  $\text{H}_2$  über Ca bei relativ tiefer Temperatur dargestellt und in einem von einem Glasrohr umgebenen Ni-Rohr in Verbindung mit einem Hg-Manometer im elektrischen Ofen erhitzt. Zwischen  $650$  und  $750^\circ$  stellt sich das Gleichgewicht rasch und reproduzierbar ein. Der Dissoziationsdruck beträgt bei  $641^\circ$   $0,05$  u. bei  $747^\circ$   $0,77$  Atm. Unter gewissen Annahmen über die spez. Wärme wurde die Bildungswärme bei  $18^\circ$  zu  $43930$  cal. berechnet. Die calorimetrische Best. durch Lsg. von  $\text{CaH}_2$  einerseits und met. Ca andererseits in HCl ergab  $45100$  cal. Die vom Vf. gefundenen Dissoziationsdrucke schließen sich den kürzlich von MOLDENHAUER und ROLL-HANSEN bei höheren Tempp. gefundenen Werten. (Ztschr. f. anorg. Ch. 82. 130; C. 1913. II. 480) gut an. (Ztschr. f. Elektrochem. 20. 81—83. 1/2. 1914. [4/12. 1913.] Kopenhagen.) SACKUR.

F. E. Baxandall, *Über die Gegenwart gewisser Magnesiumlinien in Sternspektren*. FOWLER erwähnt (Proc. Royal Soc. London, Serie A, 89. 133; C. 1913. II. 1272) vier Magnesiumlinien (4384,86, 4390,80, 4428,20 und 4434,20), die sich nicht einer Serie einfügen lassen. Diese vier Linien sind wahrscheinlich identisch mit Linien, die sich (nach dem „Catalogue of 470 of the Brighter Stars“, 1902) in den Spektren von  $\alpha$  Cygni u.  $\alpha$  Canis majoris vorfinden. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 17. 323—25. 30/1. 1914. [24/11.\* 1913.]) BUGGE.

William Hughes Perkins, *Die Porosität des Eisens*. Nach FRIEND (Journ. Chem. Soc. London 101. 50; C. 1912. I. 980) wird Eisen durch Aufnahme kleiner Mengen Alkali in seine Poren passiv; hierbei ist nicht einzusehen, weshalb das Eisen auch gegen Cu-Salze u.  $\text{HNO}_3$  passiv wird. Daß das Fe Spuren von Alkali aufnimmt, die nur durch langsame Diffusion wieder abgegeben werden, wird durch sorgfältige Verss. mit  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  und LiOH bestätigt. Allerdings kaun nicht entschieden werden, ob es sich hierbei um Porosität oder B. einer Oberflächenschicht handelt. Gold nimmt ebenfalls LiOH auf. Bei Verss. mit  $\text{NH}_3$  wurde gefunden, daß Eisenfolie von  $500$  qcm Oberfläche  $0,00002$ — $0,00003$  g  $\text{NH}_3$  aufnimmt. Beim Rosten von Fe in dest. W. wurde weniger als  $0,000002$  g  $\text{NH}_3$  beobachtet. (Journ. Chem. Soc. London 105. 102—6. Januar. Leeds. Univ.) FRANZ.

Heinrich Viefhaus, *Ein Beitrag zur Bestimmung tertiärer Normalen der Gegend  $\lambda$  2987 bis 4118 in dem Bogenspektrum des Eisens*. Die Bestst. der tertiären Normalen sind in Gruppen je nach der Größe des mittleren Fehlers zusammengefaßt, wovon die erste einem solchen von  $0,001$  Angströmeinheiten, die folgende solchen bis zu  $0,003$  entsprechen, während die Linien mit größeren Fehlern in einer besonderen Tabelle zusammengefaßt sind. Gegenüber einer Tabelle von KAYSER (Handbuch der Spektroskopie 6. 896) bleiben die Abweichungen im allgemeinen unterhalb  $0,002$  Einheiten; gegenüber den Messungen von BURNS (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 12. 207; C. 1913. II. 223) betragen die Abweichungen im allgemeinen nur einige Tausendstel. Die Linien, bei denen dies der Fall ist, empfiehlt Vf. als tertiäre Normalen. Es sind überwiegend Linien mittlerer Intensität oder umgekehrte Linien. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photo-



physik u. Photochemie 13. 209—34 u. 245—64. Februar. Münster i. Westf. Physik. Inst. d. Univ.)  
BYK.

K. Burns, *Das Bogenspektrum des Eisens*. (Vgl. Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 12. 207; C. 1913. II. 223.) Vf. vergleicht die Wellenlänge von Ba- und Ni-Linien im Fe- u. im Kohlebogen und findet kleine Verschiebungen gegeneinander. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 13. 235—44. Februar 1914. [10/10. 1913.] Washington.)  
BYK.

Georges Charpy, *Über die Zerbrechlichkeit, die in Eisen und Stahl durch Deformation bei verschiedenen Temperaturen hervorgerufen wird*. (Vgl. S. 112.) Nach früheren Unterss. ändert sich die Arbeit, die zum Zerbrecen eines Eisen- oder Stahlbarrens erforderlich ist, mit der Temp., bei der der Bruch erfolgt. Diese Arbeit geht vor der Temp. der Rotglut durch ein Minimum. Obgleich dieses Maximum der Zerbrechlichkeit für die meisten untersuchten Eisensorten bei 450 bis 475°, also etwas oberhalb der Temp. bei welcher Stahl blau anläuft, liegt, spricht man doch von der Blaubrechbarkeit (*fragilité au bleu*). Eine andere ähnliche Erscheinung ist die Zerbrechbarkeit des Eisens nach dem Bearbeiten im Blau (*fragilité après travail au bleu*). Eine Unters. dieser Erscheinung ergab, daß die Vermehrung der Zerbrechbarkeit, die im Stahl durch Bearbeiten hervorgerufen wird, sehr verschieden sein kann, je nach der Natur des angewendeten Stahles, daß sie aber regelmäßig mit der Temp. zunimmt, bei der die Deformation bewirkt wurde, solange keine Diskontinuitäten auftreten. Bei 250° tritt ein Maximum auf. Um verdächtige Metalle auszusondern, genügt es also, in der Nähe dieser Temp. einen Versuch zu machen. Hier scheint auch das Minimum der Dehnbarkeit zu liegen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 311—14. [2/2.\*.]  
MEYER.

Herbert T. Kalmus, *Die Herstellung von metallischem Kobalt durch Reduktion seiner Oxyde*. Nach einer Zusammenstellung der Methoden zur Reinigung von Kobaltoxyd bespricht Vf. die brauchbarsten Reduktionsverf. Als Reduktionsmittel kommen hauptsächlich in Betracht: Kohle, H, CO und Al. Zu den grundlegenden Verss. diente  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Die einzelnen Verf. werden an der Hand von Beispielen besprochen, wobei vor allem die Reaktionstemp., die nötige Zeit u. die Reinheit des Endprod. berücksichtigt werden. Betreffs Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 107—15. Februar. Kingston, Ontario. Elektrochem. und metallurg. Unters.-Lab. d. School of Mining d. Queens Univ.)  
GRIMME.

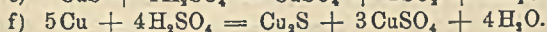
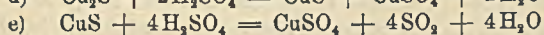
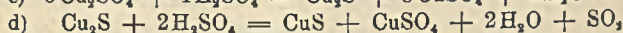
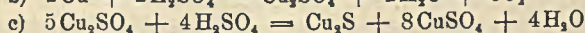
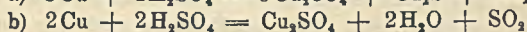
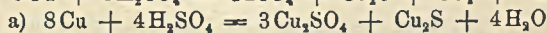
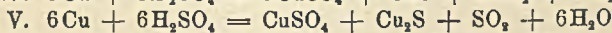
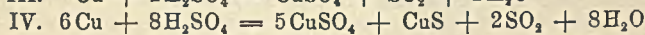
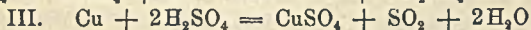
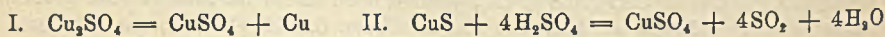
Herbert T. Kalmus, *Kobaltoxyde*. (Vgl. vorst. Ref.) Von den zahlreichen in der Literatur beschriebenen Oxyden des Co beschreibt Vf. mit besonderer Berücksichtigung der Verarbeitung auf metallisches Co die Oxyde  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (73,4% Co),  $\text{Co}_2\text{O}_3$  (75,9% Co) u.  $\text{CoO}$  (78,8% Co), welche auch allein im Handel eine größere Rolle spielen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 115—16. Februar. Kingston, Ontario. Elektrochem. und metallurg. Unters.-Lab. d. School of Mining d. Queens Univ.)  
GRIMME.

Nilratan Dhar, *Die Veränderlichkeit und Unbeständigkeit von Kobaltaminen*. Verwendet man bei der Darst. von *Croceokobaltchlorid* nach der Vorschrift von H. und W. BILTZ (Übungsbeispiele aus der unorganischen Experimentalchemie) bei sonst gleichen Mengenverhältnissen etwas verdünnteres  $\text{NH}_3$ , z. B. 15%ig., so erhält man an Stelle des obigen Salzes *Trinitrotriamminkobalt*,  $\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3$ ; wird dagegen mehr  $\text{NH}_3$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  verwendet, als in der Vorschrift angegeben, so ent-

steht *Nitropentamminkobaltchlorid*,  $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2\text{Cl}_2$ . — Entsprechend der geringen Stabilität von Kobaltaminen mit dreiwertigen Anionen zersetzt sich auch *Carbonatotetramminkobaltnitrat*,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{NO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , in wss. Lsg. bei  $30^\circ$  binnen ca. 20 Stdn. (Ztschr. f. anorg. Ch. 84. 224—26. 5/12. [12/9.] 1913. Calcutta. Chem. Lab. d. Presidency-Coll.)  
HÖHN.

**Maurice Drapier**, *Einfluß des Rührens auf die Auflösung des Kupfers in Salpetersäure*. Taucht man einen zylindrischen Kupferstab von 7 mm Durchmesser bis zu einem bestimmten Punkte in  $\text{HNO}_3$  von verschiedener Konzentration und versetzt diesen Stab in Umdrehung mit verschiedener Geschwindigkeit, so beobachtet man, daß die in einer bestimmten Zeiteinheit gel. Kupfermenge zunächst mit wachsender Umdrehungsgeschwindigkeit langsam abnimmt, von einer gewissen, der sog. kritischen Umdrehungsgeschwindigkeit ab aber rasch fällt, um bald fast gleich Null zu werden. Diese kritische Umdrehungsgeschwindigkeit wächst mit steigender Konzentration der  $\text{HNO}_3$ . — Nach IHLE ist die oxydierende Wrkg. der reinen  $\text{HNO}_3$  nur gering, sie wird aber durch die Ggw. von  $\text{HNO}_2$  wesentlich gesteigert. Die oben beschriebene Erscheinung kann daher wie folgt erklärt werden. Die Auflösung des Cu in der  $\text{HNO}_3$  ist eine autokatalytische Rk., u. das Rühren der Lsg., welches die Reduktionsprodd. der S. verd., verzögert den Augenblick, wo die Konzentration der Reduktionsprodd. das notwendige Maß erreicht, um die Rk. zu einer ausgesprochen katalytischen zu machen. Wenn man also der  $\text{HNO}_3$  wachsende Mengen von Nitrit zusetzt, so wird der Einfluß des Rührens immer undeutlicher werden und schließlich ganz aufhören. Bringt man 2 Kupferelektroden, von denen die eine sich in Ruhe, die andere in rascher Umdrehung befindet, in  $\text{HNO}_3$ , so tritt zwischen beiden Elektroden eine Potentialdifferenz von ca. 0,1 Volt auf. (C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 338—40. [2/2.\*])  
DÜSTERBEHN.

**James Tudor Cundall**, *Die Einwirkung von Schwefelsäure auf Kupfer*. (Mit einem Anhang von Mungo McCallum Fairgrieve.) Wird bei der Darst. von schwefliger S. aus Kupferdrehspänen und konz. Schwefelsäure die dunkle Fl. in eine große Menge W. gegossen, so bildet sich bisweilen ein hellroter Nd. von äußerst fein verteiltem Kupfer. Dieser Nd. wird im allgemeinen erhalten, wenn Kupfer (beliebiger Herkunft) u. Schwefelsäure (am besten 87%ige) erhitzt werden, bis lebhaftes Einw. stattfindet, wenn dann die Flamme zurückgezogen, wenn vor dem Abgießen (durch Asbest in einen Goochtiigel) kurze Zeit gewartet wird, das Filtrat von rötlichbrauner Farbe und im W. gut verteilt ist. — Der rote Nd. von Cu entsteht höchstwahrscheinlich durch Zers. von *Cuprosulfat* mittels W. (vgl. I.) nach RECOURA (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 1105; C. 1909. I. 1972). Wird die rötlichbraune Fl. stehen gelassen oder gelinde erwärmt, so wird sie dunkler und scheidet einen grauschwarzen Nd. von *Cuprosulfid* aus; wird stärker erhitzt, so wird die Fl. grünschwarz und scheidet grünschwarzes Cuprisulfid ab, welches bei weiterem Erhitzen unter  $\text{SO}_2$ -Entw. in Lsg. geht (II.). — Das Endergebnis der Rk.



mit maximaler B. von  $\text{SO}_2$  wird durch Gleichung III. veranschaulicht, nach welcher gel. Cu und gebildetes  $\text{SO}_2$  im Verhältnis 1:1 stehen. Wird Cuprisulfid nicht weiter angegriffen, so stehen Cu u.  $\text{SO}_2$  im Verhältnis 3:1,  $\text{CuSO}_4$  u.  $\text{CuS}$  im Verhältnis 5,7:1 (IV.); wenn ein ziemlicher Teil des Kupfers unangegriffen bleibt, steigt das Verhältnis Cu :  $\text{SO}_2$  auf 6:1 (V.).

Nach CUNDALLS Tode faßt Fairgrieve CUNDALLS Resultate und Ansichten in folgender Weise zusammen: Die primären Rkk. zwischen Cu und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  werden durch die Gleichungen a) u. b) dargestellt, die sekundären Reaktionsprodd. werden nach c), d) und e) gebildet; a) ist anscheinend eine Rk., welche speziell bei niedriger Temp. eintritt; die Umwandlung von Cuprosulfat nach c) erfolgt durch h. konz. S., weniger in etwas verd.;  $5a + 3c$  ergibt f), eine von PICKERINGS Fundamentalreaktionen (Journ. Chem. Soc. London 33. 112); V. ist zusammengezogen aus  $a + 2b + c$ , IV. aus  $a + 2b + c + 2d$ . Die übliche Gleichung für die vollendete Rk. III. setzt sich aus a) oder aus b) mit c), d) und e) zusammen. — CUNDALLS Resultat bestätigt also die Endresultate von PICKERING, nimmt jedoch einen anderen Mechanismus der Umwandlungen an, insofern als die zuerst gebildete Substanz Cuprosulfat ist. (Journ. Chem. Soc. London 105. 60—63. Januar. Science Dep. Edinburgh Academy.)

BLOCH.

Arthur Rosenheim, Walter Weinberg und Jacob Pinsker, *Über Molybdän-säurephosphate, -hypophosphate und -subphosphate. (Zur Kenntnis der Iso- und Heteropolysalze, IX. Mitteilung.)* Analog den Molybdänsäurealkylarsinaten (ROSENHEIM, BILECKI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 539; C. 1913. I. 1339) entstehen die Heteropolymolybdänate der phosphorigen, unterphosphorigen Säure u. Unterphosphorsäure durch Ersatz der Sauerstoffatome durch Dimolybdänatreste. Die Wolfram-säurephosphate zeigen anscheinend ein abweichendes Verhalten. — Molybdän-säurephosphate. Erhitzt man die zum Nachweis der Phosphorsäure verwendete „Molybdänmischung“ mit einer Lsg. von phosphoriger Säure, so scheidet sich das Salz  $(\text{NH}_4)_2[\text{HP}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  als krystallinischer, in größeren Mengen deutlich gelber, in w. und k. W. swl. Nd. ab, dessen B. als sehr empfindliche Reaktion auf phosphorige Säure benutzt werden kann; mit 5 ccm Molybdänmischung sind in 0,1%ig. Lsg. noch 0,5 mg  $\text{H}_3\text{PO}_3$  scharf nachweisbar. — Durch Einrühren von 9—10 Mol. HCl in eine gekühlte Lsg. von 6 Mol.  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  u. 1 Mol.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  erhält man das analoge Salz  $\text{Na}_2[\text{HP}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_3] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ ; feiner, gelber Nd., wl. in k. W., aber besser als das Ammoniumsalz; enthält kein Konstitutionswasser. Bestat. des Leitvermögens und dessen Änderung bei Zusatz von Alkali und S. ergaben hydrolytische Zers. des komplexen Anions. —  $\text{K}_2[\text{HP}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_3] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ , mikrokristallinisches, hellgelbes Pulver. — Guanidiniumsalz,  $(\text{CH}_5\text{N}_3)[\text{HP}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_3]$ , durch kurzes Kochen einer Suspension von 6 Mol. Guanidiniummolybdänat in einer Lsg. von 1 Mol.  $\text{H}_3\text{PO}_3$  mit 10 Mol. HCl; fast unl., krystallinisches, gelbes Pulver. — Die Molybdänsäurephosphate sind demnach vollständige Analoga des Guanidinium-molybdänsäuremethylarsinats und als Salze des zweiwertigen Anions  $\left[ \text{P} \left( \text{Mo}_2\text{O}_7 \right)_3 \right]_{\text{H}}$  aufzufassen.

Eine wss. Lsg. von 6 Mol. Natriumwolframat gibt mit  $\text{H}_3\text{PO}_3$  und HCl gelbe Blättchen des Salzes  $\text{Na}_3[\text{P}(\text{W}_2\text{O}_7)_3] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ , das dreibasisch ist und demnach nicht als Derivat des Phosphitanions  $\left[ \text{P} \left( \text{O} \right)_4 \right]_{\text{H}}$  betrachtet werden kann. — Ein analoges Guanidiniummolybdänsäurearsenit,  $(\text{CH}_5\text{N}_3)_3[\text{As}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , entsteht neben weißen Nadeln, die wahrscheinlich aus Guanidiniumtrimolybdänat bestehen, durch Zusatz von HCl, dann Guanidiniumchloridlsg. zu einer Lsg. von 0,5 Mol.  $\text{As}_2\text{O}_3$  u. 6 Mol.  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  in 3 Mol. NaOH; gelbe Prismen. Die Zus. der Verb. ist

ein weiteres Argument dafür, daß das Arsenitanion nicht analog dem Phosphitanion konstituiert ist.

Molybdänsäurehypophosphite. Eine mit 7 Mol. HCl unter Kühlung angesäuerte Lsg. von 1 Mol. Natriumhypophosphit und 4 Mol. Natriummolybdänat gibt mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , KCl und Guanidiniumchlorid weiße, beim Stehen krystallinisch werdende Ndd. Das Kalium- und Guanidiniumsalz sind nicht einheitlich und enthalten wechselnde Mengen von Trimolybdänat; das Ammoniumsalz hat die Zus.  $\text{NH}_4[\text{H}_2\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , und ist demnach ein Derivat des Hypophosphitanions  $\left[ \text{P} \begin{smallmatrix} \text{O}_2 \\ \text{H}_2 \end{smallmatrix} \right]$ , entstanden durch Ersatz der Sauerstoffatome durch  $\text{Mo}_2\text{O}_7$ -Reste. — Molybdänsäuresubphosphate. Durch Kochen von Natriumsubphosphat mit 1 Mol. NaOH und 6 Mol.  $\text{MoO}_3$  entsteht das Salz  $\text{Na}_4[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_3] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , hellgelbes Krystallpulver; die Lsg. gibt mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , KCl u. Guanidiniumchlorid flockige, bald krystallinisch werdende Ndd. (Ztschr. f. anorg. Ch. 84. 217—23. 5/12. [17/10.] 1913. Berlin N. Wissenschaftl.-chem. Lab.) HÖHN.

P. de Cesaris, *Die ternären Legierungen Nickel-Kupfer-Gold*. (Vgl. S. 229.) Wenn man die B. einer ternären Verb. der drei Metalle ausschließt, so hat man vollständige Mischbarkeit im fl. u. teilweise im festen Zustande. Die Mischungslücke geht von der Seite Ni-Au des Dreiecksdiagramms aus u. verengt sich immer mehr bei wachsendem Zusatz von Cu, um schließlich zu verschwinden. Die ternären Legierungen zerfallen infolgedessen im festen Zustande in zwei Klassen, je nachdem sie innerhalb oder außerhalb der Mischungslücke liegen. Dies bedingt die Existenz einer eutektischen Kurve auf der Fläche primärer Krystallisation. Für die Art der Verfestigung werden vier verschiedene Typen je nach der Lage des Punktes im Konzentrationsdiagramm unterschieden. Eine genauere Fixierung der Flächen, namentlich der sekundären Krystallisation, ist durch rein thermische Analyse nicht möglich, da bei der Ausscheidung der festen Prodd. im allgemeinen noch kein Gleichgewicht vorhanden ist. Daher werden die Verss. durch Mikrophotographien der Legierungen verschiedener Zusammensetzung ergänzt, die bis zur Dauer von drei Tagen angelassen werden. Aus ihrer Struktur kann man erkennen, ob die betreffende Legierung dem Gebiete vollständiger Mischbarkeit oder der Mischungslücke angehört. So wird der für das System wichtige Verlauf der Randkurve der Mischungslücke exakter festgestellt, als dies angesichts der Verzögerungserscheinungen sonst möglich wäre. (Gazz. chim. ital. 44. I. 27—35. 18/1. Rom. Chem. Inst. d. Univ.) BTK.

## Organische Chemie.

Thomas Martin Lowry, *Die Rotationsdispersion organischer Verbindungen*. Teil IV. *Magnetische Rotation und Dispersion einiger einfachen organischen Flüssigkeiten*. (Teil III.: Journ. Chem. Soc. London 103. 1322; C. 1913. II. 1359.) Sieht man von den Anfangsgliedern ab, so ist die *magnetische Rotationsdispersion*,  $\alpha_{4350}/\alpha_{6461}$ , einfacher, organischer Fl. in den homologen Reihen bemerkenswert konstant; aber selbst für zahlreiche Verbb. verschiedener Reihen liegen die Werte nur zwischen 1,631 und 1,639. Da aber die Durchschnittswerte wahrscheinlich bis auf  $\pm 0,001$  genau sind, muß den Differenzen eine bestimmte Bedeutung zukommen, und zwar um so mehr, als sie mit analogen Differenzen der Rotation verknüpft sind. Die niedrigsten Homologen haben im allgemeinen eine abnorm hohe Dispersion. Multipliziert man die *Mol.-Rotation*,  $(\alpha \cdot d_w \cdot M_s)/(\alpha_w \cdot d \cdot M_s)$ , wobei  $\alpha$  die Drehung,  $d$  die Dichte,  $M$  das Mol.-Gew. ist, und  $s$  sich auf die untersuchte Substanz,  $w$  auf

Wasser bezieht, zur Eliminierung des Einflusses von Farbe und Dispersion mit  $(\lambda^2 - \lambda_w^2)/(\lambda^2 - \lambda_w'^2)$ , wenn  $\lambda$  für das angewandte Licht gilt und  $\lambda_w^2$  oder  $\lambda_w'^2$  die Dispersionskonstanten (vgl. Teil II.) sind, so erhält man die absolute magnetische Mol.-Rotation. Durch diese Umrechnung geht das PERKINSsche Inkrement, 1,023, für homologe Reihen in 1,031 über. Durch Subtraktion von  $n \cdot 1,031$ , wobei  $n$  die Zahl der C in einer Molekel ist, von der absol. Mol.-Rotation der einzelnen Verb. einer homologen Reihe werden die folgenden Reihenkonstanten erhalten: Methyl- u. Isopropylalkylcarbinole: 0,804; Äthylalkylcarbinole: 0,730; Ketone: 0,214.

In der folgenden Tabelle steht unter: W.-V. das Wasserverhältnis, gleichbedeutend mit PERKINS spez. Rotation; Disp.  $\alpha_{4359}/\alpha_{6461}$ ; Disp.-Konst.  $100 \lambda_w'^2$  (vgl. Teil II.); absol. M.-R. die absol. Mol.-Rotation.

	D. <sup>20</sup>	W.-V.	Disp.	Disp.-Konst.	absol. M.-R.
Hexan . . . . .	0,6595	0,915	1,635	1,96	6,68
Octan . . . . .	0,7022	0,962	1,634	1,93	8,75
Wasser . . . . .	0,9986	1,000	1,645	2,22	1,00
Methylalkohol . . . . .	0,7915	0,714	1,629	1,79	1,63
Äthylalkohol . . . . .	0,7894	0,854	1,634	1,93	2,79
Propylalkohol . . . . .	0,8035	0,901	1,635	1,95	3,76
Butylalkohol . . . . .	0,8042	0,931	1,636	1,98	4,61
Heptylalkohol . . . . .	0,8237	0,994	1,635	1,95	7,84
Octylalkohol . . . . .	0,8270	1,015	1,636	1,98	8,92
Allylalkohol . . . . .	0,8549	1,239	1,672	2,89	4,55
Glykol . . . . .	1,1088	0,944	1,635	1,95	2,95
Glycerin . . . . .	1,2562	1,006	1,631	1,84	4,11
Äthyläther . . . . .	0,7135	0,833	1,639	2,05	4,84
Ameisensäure . . . . .	1,2196	0,798	1,635	1,95	1,68
Essigsäure . . . . .	1,0491	0,786	1,634	1,93	2,53
Propionsäure . . . . .	0,9916	0,834	1,635	1,95	3,48
Buttersäure . . . . .	0,9640	0,877	1,634	1,93	4,49
Isobuttersäure . . . . .	0,9504	0,864	1,633	1,90	4,49
Isovaleriansäure . . . . .	0,9419	0,927	1,636	1,98	5,59
Ameisensäuremethylester . . . . .	0,9745	0,729	1,637	2,01	2,51
Essigsäuremethylester . . . . .	0,9338	0,775	1,629	1,79	3,46
Propionsäuremethylester . . . . .	0,9151	0,816	1,630	1,82	4,42
Buttersäuremethylester . . . . .	0,8984	0,852	1,632	1,87	5,43
Ameisensäureäthylester . . . . .	0,9226	0,797	1,632	1,87	3,59
Essigsäureäthylester . . . . .	0,9005	0,825	1,630	1,82	4,53
Ameisensäurepropylester . . . . .	0,9058	0,837	1,632	1,87	4,54
Essigsäurepropylester . . . . .	0,8884	0,855	1,630	1,82	5,53
Ameisensäureisopropylester . . . . .	0,8728	0,846	1,638	2,03	4,76
Aceton . . . . .	0,7920	0,855	1,638	2,03	3,50
Methyläthylketon . . . . .	0,8054	0,884	1,638	2,03	4,41
Methylhexylketon . . . . .	0,8202	0,977	1,639	2,05	8,38
Diäthylketon . . . . .	—	0,920	1,631	1,84	—
Dipropylketon . . . . .	0,8217	0,955	1,633	1,90	7,44
Diamylketon . . . . .	0,8305	1,009	1,635	1,95	11,55
Diisopropylketon . . . . .	0,8108	0,943	1,636	1,98	7,42
Isopropyl-n.-butylketon . . . . .	0,8175	0,969	1,637	2,01	8,48
Isopropyl-n.-amylketon . . . . .	0,8212	0,979	1,637	2,01	9,47
Isopropyl-n.-hexylketon . . . . .	0,8226	0,991	1,637	2,01	10,50
Isopropyl-n.-octylketon . . . . .	0,8264	1,009	1,633	1,90	12,61

	D. <sup>20</sup>	W.-V.	Disp.	Disp.-Konst.	absol. M.-R.
<i>Isobutylamylketon</i> . . . . .	0,8185	1,006	1,640	2,08	10,69
<i>Pinakolin</i> . . . . .	0,8114	0,923	1,640	2,08	6,34
<i>Methyl-tert.-butylcarbinol</i> . . . . .	0,8185	1,020	1,643	2,17	7,06
<i>Phenylmethylcarbinol</i> . . . . .	1,0135	2,074	1,739	4,35	12,77
<i>Phenyläthylcarbinol</i> . . . . .	0,9940	1,963	1,731	4,19	13,81
<i>Benzylmethylcarbinol</i> . . . . .	0,9905	1,957	1,731	4,19	13,83
<i>β-Phenyläthylmethylcarbinol</i> . . . . .	0,9788	1,881	1,727	4,03	14,90
<i>Kohlenstoffdisulfid</i> . . . . .	1,2632	3,250	1,765	4,85	9,80.

Wegen der folgenden optisch-aktiven sekundären Alkohole vergl. PICKARD, KENYON (S. 335) und das folgende Referat.

	W.-V.	Disp.	Disp.-Konst.	absol. M.-R.
<i>Methyläthylcarbinol</i> . . . . .	0,966	1,636	1,98	4,95
<i>Methylpropylcarbinol</i> . . . . .	0,984	1,636	1,98	5,98
<i>Methylbutylcarbinol</i> . . . . .	0,998	1,639	2,05	6,93
<i>Methylamylcarbinol</i> . . . . .	1,009	1,639	2,05	7,98
<i>Methylhexylcarbinol</i> . . . . .	1,022	1,636	1,98	9,06
<i>Methylheptylcarbinol</i> . . . . .	1,030	1,635	1,95	10,09
<i>Methyloctylcarbinol</i> . . . . .	1,037	1,636	1,98	11,09
<i>Methylnonylcarbinol</i> . . . . .	1,043	1,638	2,03	12,11
<i>Methyldecylcarbinol</i> . . . . .	1,066	1,639	2,05	13,30
<i>Äthylpropylcarbinol</i> . . . . .	0,988	1,632	1,87	6,91
<i>Äthylbutylcarbinol</i> . . . . .	1,003	1,630	1,81	7,98
<i>Äthylamylcarbinol</i> . . . . .	1,014	1,634	1,92	8,97
<i>Äthylhexylcarbinol</i> . . . . .	1,020	1,634	1,92	9,96
<i>Äthylheptylcarbinol</i> . . . . .	1,123	1,631	1,84	12,07
<i>Isopropylmethylcarbinol</i> . . . . .	0,992	1,641	2,10	5,94
<i>Isopropyläthylcarbinol</i> . . . . .	1,006	1,635	1,95	6,96
<i>Isopropylpropylcarbinol</i> . . . . .	1,010	1,637	2,01	7,94
<i>Isopropylbutylcarbinol</i> . . . . .	1,024	1,636	1,98	9,06
<i>Isopropylamylcarbinol</i> . . . . .	1,043	1,636	1,98	10,16
<i>Isopropylhexylcarbinol</i> . . . . .	1,040	1,633	1,90	11,10
<i>Isopropylheptylcarbinol</i> . . . . .	1,056	1,633	1,90	13,23
<i>Isopropyldecylcarbinol</i> . . . . .	1,069	—	—	—

(Journ. Chem. Soc. London 105. 81—94. Januar. London. GUY's Hospital.) FRANZ.

Thomas Martin Lowry, Robert Howson Pickard und Joseph Kenyon, *Die Rotationsdispersion organischer Verbindungen*. Teil V. *Ein Vergleich der optischen und magnetischen Rotationsdispersionen einiger optisch-aktiven Flüssigkeiten*. Die Reihe der optisch-aktiven sekundären Alkohole (vgl. vorst. Ref.) ist ein für den Vergleich der optischen und magnetischen Rotationsdispersion vorzüglich geeignetes Material. Die optische oder natürliche Rotationsdispersion unterliegt größeren Schwankungen, als die magnetische, wird aber in den homologen Reihen der sekundären Alkohole konstant, wenn die wachsende Kette die größte in der asymm. Molekel geworden ist. WIEDEMANN'S Gesetz, das sich beim Quarz (Phil. Trans. 1912. A. 212. 295) bestätigt hatte, gilt für die optisch-aktiven Fl. (vgl. auch DARMOIS, Ann. Chim. et Phys. [7] 22. 247; C. 1911. I. 1538) nicht, was vielleicht durch die konstitutive Natur der optischen Rotation zu erklären ist. Bei der Berechnung der absoluten optischen Mol.-Rotation hat die Korrektur wegen der Dis-

persion einen größeren Einfluß, als bei der magnetischen (vorst. Ref.), da jetzt die Werte nicht auf W. bezogen sind. Zwischen den Größen der Rotation und Dispersion besteht ein Parallelismus in den homologen Reihen, der allerdings bei den abnormen Werten der Anfangsglieder fehlt. Die fast gleich hohen Dispersionen des optisch-aktiven Amylalkohols und der aktiven Valeriansäure deuten darauf hin, daß der Sauerstoff nur einen geringen Einfluß auf die Dispersion hat. In der folgenden Tabelle steht unter: Disp. der Wert für  $\alpha_{4850}/\alpha_{5461}$ ; Disp.-Konst.  $100 \lambda_{4850}^2$ ; unter absol. M.-R. die aus  $\alpha_{5461}$  und  $\alpha_D$  berechneten absoluten optischen Mol.-Rotationen, die meist gut übereinstimmen; unsichere Werte sind eingeklammert:

	Disp.	Disp.-Konst.	$\alpha_{5461}$ (100 mm)	absol. M.-R. aus	
				$\alpha_{5461}$	$\alpha_D$
Methyläthylcarbinol . . . .	1,661	2,62	12,57°	(3,13)	3,30
Methylpropylcarbinol . . . .	1,652	2,40	13,25°	3,95	3,91
Methylbutylcarbinol . . . .	1,653	2,42	10,84°	(3,72)	3,81
Methylamylcarbinol . . . .	1,651	2,37	9,88°	3,85	3,88
Methylhexylcarbinol . . . .	1,653	2,42	9,54°	4,14	4,10
Methylheptylcarbinol . . . .	1,651	2,37	8,68°	4,17	4,17
Methyloctylcarbinol . . . .	1,649	2,32	8,44°	4,45	4,43
Methylnonylcarbinol . . . .	1,651	2,37	7,87°	4,50	4,52
Methyldecylcarbinol . . . .	1,653	2,42	7,52°	4,61	4,68
Äthylpropylcarbinol . . . .	(1,615)	(1,39)	1,60°	0,57	0,67
Äthylbutylcarbinol . . . .	1,650	2,34	7,94°	3,09	3,13
Äthylamylcarbinol . . . .	1,639	2,05	8,07°	3,54	3,50
Äthylhexylcarbinol . . . .	1,639	2,05	7,80°	3,78	3,78
Äthylheptylcarbinol . . . .	1,634	1,92	6,14°	3,56	3,55
Isopropylmethylcarbinol . . . .	1,697	3,46	4,74°	1,34	1,34
Isopropyläthylcarbinol . . . .	1,661	2,62	14,71°	4,95	4,94
Isopropylpropylcarbinol . . . .	1,665	2,74	20,62°	7,89	7,89
Isopropylbutylcarbinol . . . .	1,665	2,74	24,97°	10,69	10,64
Isopropylamylcarbinol . . . .	1,663	2,67	22,46°	10,63	10,53
Isopropylhexylcarbinol . . . .	1,661	2,62	21,16°	11,01	10,86
Isopropylheptylcarbinol . . . .	1,661	2,62	18,38°	11,18	11,06
Isopropyldecylcarbinol . . . .	1,669	2,86	15,59°	10,82	11,06
Isobutylmethylcarbinol . . . .	1,631	1,92	19,44°	6,85	6,84
Isobutyläthylcarbinol . . . .	1,633	1,90	9,39°	—	—
Isobutylpropylcarbinol . . . .	1,651	2,37	4,99°	—	—
tert.-Butylmethylcarbinol . . . .	1,707	3,68	7,87°	2,57	—
Phenylmethylcarbinol . . . .	1,736	4,29	52,49°	16,14	15,93
Phenyläthylcarbinol . . . .	1,674	2,93	32,37°	11,91	11,98
Benzylmethylcarbinol . . . .	1,833	6,13	32,47°	10,57	—
$\beta$ -Phenyläthylmethylcarbinol . . . .	1,679	3,06	16,55°	6,79	—
Amylalkohol . . . . .	1,700	3,54	5,40°	—	—
Isovaleriansäure . . . . .	1,710	3,74	20,50°	5,80	—

(Journ. Chem. Soc. London 105. 94—102. Januar. London. GUY's Hospital. Blackburn. Municipal Technical School.)

FRANZ.

Friedrich Ritter, *Zur Kenntnis des Hydrolecithins*. Das Eigelblecithin geht durch Hydrieren unter Verwendung von kolloidalen Platinmetallen in ein vollkommen gesättigtes Prod. über, das sich von dem gewöhnlichen Lecithin besonders durch seine kristallinische Form unterscheidet. Das bisher dargestellte Hydro-

lecithin ist aber kein einheitlicher Körper (vgl. DRP. 256998; C. 1913. I. 1155; PAAL, OEHME, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1297; C. 1913. I. 1953). Aus ihm lassen sich durch fraktionierte Krystallisation aus Essigester keine einheitlichen Verbb. gewinnen. Bessere Resultate werden bei Verwendung eines nach folgendem Verf. gereinigten Lecithins erhalten. Eigelb wird durch einen schwachen Luftstrom bei mäßiger Wärme vom W. befreit, mit PAe. und Ä. erschöpfend extrahiert und der Rückstand im Vakuum getrocknet. Aus dem erhaltenen Lecithinalbumin wird das Lecithin durch Extraktion mit Methylalkohol gewonnen, die methylalkoh. Lsg. im hohen Vakuum eingeengt und dann mit Aceton gefällt. Letztere Operation wird mehrmals wiederholt. Die methylalkoh. Lsg. scheidet bei 3—4-stdg. Stehen in einer Kältemischung geringe Mengen eines Phosphatides aus, die durch Filtrieren entfernt werden. Bei allen Operationen werden Luft, Licht und Feuchtigkeit möglichst ausgeschlossen. Das Lecithin des sekundären Alkoholextraktes wird dann in bekannter Weise in Hydrolecithin übergeführt. Das erhaltene Prod. gibt bei wiederholtem, abwechselndem Lösen in Chlf. u. Füllen mit Methylacetat ein reines *Distearyllecithin*,  $C_{44}H_{90}O_9NP$ . Weißes, fast geschmack- und geruchloses Pulver; ist in allen Lecithin lösenden Mitteln schwerer l. als dieses; unl. in Aceton und Methylacetat; wl. in Methylalkohol, A., Essigester; ll. in Chlf.; scheidet sich aus Essigester krystallinisch ab. Gibt beim Verseifen mit verd. HCl Stearinsäure. — Die Möglichkeit, nach obigem Verf. reines Distearyllecithin darzustellen, beweist, daß im Eigelb Lecithinkörper vorkommen, an deren Aufbau ausschließlich SS. der  $C_{18}$ -Reihe beteiligt sind. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 530—32. 21/2. [3/2.] Berlin-Britz. Wissensch. Lab. der J. D. RIEDEL A.-G.)

SCHMIDT.

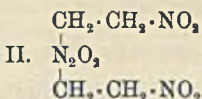
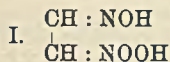
**Douglas Frank Twiss**, *Über die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Natriumalkylthiosulfate*. Die elektrolytische Oxydation von organischen Diseleniden in Eg.-HCl nach FICHTER u. SJÖSTEDT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 3422; C. 1911. I. 1212) führte nicht zu den erwarteten Selsensauerstoffverb., sondern ergab bei *Dibenzylselenid* nur Benzylchlorid und Selen. Daraufhin wurde die Oxydation mit  $H_2O_2$  in Eg. versucht. Aber auch hierbei war das erhoffte Resultat nicht eingetreten, denn aus Benzylselenid wurden nur Benzylalkohol und selenige Säure und geringe Mengen einer aus Eg. in Nadeln krystallisierenden Substanz vom F.  $55^\circ$  gebildet. Dagegen läßt die Einw. von  $H_2O_2$  auf *Natriumalkylselenosulfate* die B. von Diseleniden erhoffen. Na-Alkylthiosulfate,  $R \cdot S_2O_3Na$ , werden nämlich durch  $H_2O_2$  in saurer Lsg. in die entsprechenden Alkyldisulfide umgewandelt, ein Verf., welches gegenüber dem früher beschriebenen Verf. der *Darst. von Disulfiden* aus Na-Alkylthiosulfaten (vgl. Journ. Chem. Soc. London 95. 1489; C. 1909. II. 1739) manche Vorzüge hat. Erfolgt die Oxydation des Alkylthiosulfats in Ggw. von überschüssigem Alkali, so wird das gebildete Disulfid angegriffen unter B. von Schwefelsauerstoffsäuren u. Carbonsäuren. — Nach diesem Verf. wurden erhalten: Dibenzyldisulfid aus Na-Benzylthiosulfat, Di-o- u. Di-p-nitrobenzylselenosulfid aus Na-Nitrobenzylthiosulfaten, *Diallyldisulfid* ( $C_8H_{10}S_2$ , gelbes Öl, nicht destillierbar), aus nicht isoliertem Na-Allylthiosulfat. — Analog wurde aus Kalium-o-nitrobenzylselenosulfat Di-o-nitrobenzylselenid, aus Kalium-p-selenosulfat eine Verb. vom F.  $118^\circ$  erhalten, während das mittels Jod dargestellte Diselenid den F.  $105^\circ$  zeigte. (Journ. Chem. Soc. London 105. 36—39. Jan. Chem. Dep. Munic. Techn. School Birmingham.)

BLOCH.

**K. Ssidorenko**, *Über Nitrosite der Fettreihe*. Nach einer kritischen Besprechung der geäußerten theoretischen Anschauungen über die Struktur der Nitrosite u. ihrer Rkk. kommt Vf. zur Überzeugung, daß die bezüglichen Fragen noch nicht gelöst sind, und versucht, durch Hinzufügen von neuem Material und Studium der Rkk.

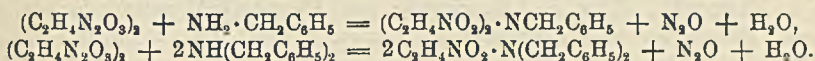


eine Lösung herbeizuführen. — Näher untersucht wurde das Äthylennitrosit, das mit der Metazonsäure- oder  $\beta$ -Isonitroacetaldoxim (I.) isomer ist. — Äthylennitrosit,  $C_2H_4N_2O_3$ , entsteht am besten durch Einleiten von Äthylengas in große Drehsel-



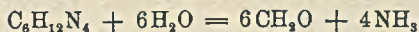
flaschen von 3 l Inhalt, die mit Äther beschickt sind, und in die von Zeit zu Zeit frische Mengen Stickoxyd hineingegossen werden [aus  $As_2O_3$  mit  $HNO_3$  gewonnen, oder aus  $Pb(NO_3)_2$ ]; im Laufe von 3 Tagen hatten sich am Boden und an den Wänden Krystalle des Nitrosits abgeschieden; Ausbeute 8–10 g. Die äth. Lsg. wurde zwecks Abscheidung event. gel. Nitrosits konz., was jedoch nicht weit möglich war, da eine explosionsartige Zers. eintrat. Äthylennitrosit ist wl. in Ä.; l. in konz.  $H_2SO_4$ ; eine Molekulargewichtsbest. konnte wegen Unlöslichkeit nicht ausgeführt werden. Beim Erwärmen zers. sich das Nitrosit in  $CO_2$ , Stickoxyde, Blausäure, Kohlenstoff und eine geringe Menge eines Öles; beim Erhitzen mit verd.  $HCl$  im Rohr bei Wasserbadtemp. entsteht unter anderem wahrscheinlich *Hydroylamin* (?).

Vf. untersuchte die Einw. verschiedener Amine auf das Nitrosit, wobei noch nicht näher definierte Verb. erhalten wurden. Näher untersucht wurde nur die Einw. von Benzylamin u. Dibenzylamin. 1 Mol. Benzylamin wird in absol. alkoh. Lsg. mit 2 Mol. Nitrosit schwach erwärmt, wobei sich  $N_2O$  entwickelt, darauf fällt man das Reaktionsprod. mit W. und krystallisiert aus A.; Verbindung  $C_{11}H_{15}N_3O_4$ , farblose, lange Prismen, die sich beim Liegen langsam zers. — Analog entsteht aus 1 Mol. Dibenzylamin und 1 Mol. Nitrosit die Verbindung  $C_{16}H_{19}N_3O_4$ , Prismen aus A., F. 74,6–75,2°. — Die Rkk. für Benzylamin und Dibenzylamin stellt sich Vf. nach folgenden Gleichungen vor:



Infolgedessen müßte das Äthylennitrosit die Formel II. haben und zur Klasse der Pseudonitrosite gehören; die Rk. mit Aminen unter Entw. von Stickoxyden ist somit charakteristisch für Pseudonitrosite. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 1585–1604. 16/10. 1913. Moskau. Anorg. Lab. d. Techn. Schule.) FRÖHLICH.

C. Russo, *Physikalisch-chemische Untersuchungen über das Urotropin im Zusammenhang mit der Konstitution dieser Base*. CAMBIER u. BROCHET (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 13. 396) haben angegeben, daß sich die Lsg. der Base mit einem Äquivalent S. gegenüber Methylorange neutral verhält. Nach dem Vf. aber reagiert sie gegenüber diesem Indicator sauer, wenn die Lsg. rein und frisch bereitet ist, d. h. wenn noch nicht die Zers. nach dem Schema:



in Formaldehyd u. Ammoniak in Betracht kommt. Zur Unters. der Aciditätsverhältnisse studiert Vf. das Leitvermögen verschiedener Lsgg. Die Messungen werden binnen einer Viertelstunde zu Ende geführt, nachdem er sich besonders überzeugt hat, daß innerhalb dieser Zeit noch keine merkliche Zers. eintritt. Aus der Art, wie bei gleichem S.-Gehalt das Leitvermögen mit zunehmender Konzentration der Base abnimmt, schließt Vf., daß in diesen Lsgg. nur eine einzige Art von Kationen vorhanden ist, und zwar das einwertige Ion  $C_6H_{11}N_4^+$ . In saurer Lsg. tritt dann die Ionenrk. ein:  $C_6H_{11}N_4^+ + 3H^+ + 6H_2O = 6CH_2O + 4NH_4^+$ . Da man das spezifische Leitvermögen der drei Kationen kennt, so läßt sich der Fortschritt

dieser Rk. quantitativ verfolgen und ihre Ordnung feststellen. Die Konstanz ist eine bessere für eine Rk. zweiter Ordnung, wonach also bei der primären Rk. den  $\text{H}^+$ -Ionen keine bloß katalytische Wrkg. zuzuschreiben ist. Als primäres Produkt nimmt Vf. ein Amin,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ , oder vielmehr dessen zweiwertiges Kation,  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_4^{++}$ , an, das er in schwach saurer Lsg. bei Ggw. von salpetriger S. auch in Form seiner Nitrosoverb. hat isolieren können. Die Existenz einer solchen spricht mehr zugunsten der von DELÉPINE (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 13. 128) und VAN'T HOFF (Ansichten über die organische Chemie), sowie von DUDEN u. SCHARFF (LIEBIGS Ann. 288. 213) aufgestellten cyclischen Formeln des Urotropins, als zugunsten derjenigen von LÖSEKANN (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 13. 213). Die Affinitätskonstante der Base bestimmt der Vf. nach der Methode von BREDIG (Ztschr. f. physik. Ch. 13. 237) zu  $1,3 \cdot 10^{-9}$ , nach derjenigen von OSAKA (Ztschr. f. physik. Ch. 35. 671; C. 1901. I. 252) aus der Birotation der d-Glucose zu  $1,5 \cdot 10^{-9}$ , also in recht guter Übereinstimmung hiermit. Urotropin ist hiernach als Base kaum viel stärker als Anilin, wie man das auch nach der cyclischen Formel erwarten kann, während die Formel von LÖSEKANN mehr eine Basizität nach Art der des Trimethylamins, die 50000-mal stärker ist, erwarten lassen würde. (Gazz. chim. ital. 44. I. 16—26. 18/1.)

BYK.

W. Tschelinzow, *Über den Bau der magnesiumorganischen Komplexe und den Mechanismus ihrer Bildung*. Polemik mit STADNIKOW (vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 1219; C. 1913. I. 21), wobei Vf. auf seinem Standpunkt verbleibt. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 89. 86—92. 22/12. 1913. Moskau. Organ. Lab. d. Univ.)

FRÖHLICH.

A. Faworski, *Über die Einwirkung von Phosphorhalogenverbindungen auf Ketone, Bromketone und Ketonalkohole*. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 88. 641—98. — C. 1913. I. 1004.)

FRÖHLICH.

P. A. Levene und C. J. West, *Eine allgemeine Methode zur Umwandlung von Fettsäuren in ihre niederen Homologen*. Man verwandelt die als Ausgangsmaterial dienende S.,  $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_n \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , in die entsprechende  $\alpha$ -Oxysäure,  $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_n \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , und oxydiert diese in Acetonlsg. mit  $\text{KMnO}_4$ . Auf diese Weise erhält man aus Cerebronsäure *Lignocerinsäure*, aus  $\alpha$ -Oxystearinsäure *Margarinsäure*, aus Palmitinsäure *Pentadecylsäure*. — Das Acetylderivat der  $\alpha$ -Oxystearinsäure,  $\text{C}_{30}\text{H}_{58}\text{O}_4$ , farblose Krystalle aus abs. A., schm. bei  $70-70,5^\circ$ . (Journ. of Biol. Ch. 16. 475—78. Jan. New York. ROCKEFELLER Inst.)

HENLE.

F. D. Chattaway, *Geschichte der Entdeckung der Ameisensäure und einfacher Verfahren zu ihrer Darstellung in größeren Mengen*. Bericht über die Entdeckung der Ameisensäure durch JOHN WRAY (welcher sich später RAY nannte) und über die wichtigsten Daten seit dieser Zeit, besonders hinsichtlich ihrer Darst. (vgl. auch S. 871). (Chem. News 109. 61—63. 6/2. 109—11. 6/3.)

BLOCH.

Emil Fischer, Alice Rohde und Fritz Brauns, *Verwandlungen des Äthylisopropylcyanessigesters und der Äthylisopropylmalonamidsäure*. Die Theorie des asymmetrischen Kohlenstoffatoms in der bisher üblichen Fassung hat zwei fundamentale Konsequenzen: 1. Die optische Aktivität muß verschwinden, sobald zwei Gruppen am asymmetrischen Kohlenstoffatom gleich werden. — 2. Ein Umtausch zweier Substituenten muß eine Umkehrung des Drehungsvermögens zur Folge haben. Nachdem die Unterss. über die WALDENsche Umkehrung gezeigt hatten, daß bei

der gewöhnlichen Substitution am asymmetrischen Kohlenstoffatom häufig Konfigurationswechsel oder Racemisierung eintritt, haben die Vff. obige Fragen von neuem geprüft unter Bedingungen, bei welchen die Gruppen am asymmetrischen Kohlenstoffatom nur verändert, aber nicht abgelöst werden. Die erste Frage wurde dadurch bestätigt, daß optisch-aktive Äthylisopropylmalonamidsäure mit salpetriger S. inaktive Äthylisopropylmalonsäure lieferte. Zur Lösung der zweiten Frage wurde optisch-aktive Äthylisopropylmalonamidsäure in das Methylesteramid und dieses in die Methylestersäure verwandelt. Letztere sollte dann wieder in die Amidsäure verwandelt werden, aber an der Unausführbarkeit dieser Rk. scheiterte die gewünschte Lösung der zweiten Frage.

Äthylisopropylcyanessigsäureäthylester,  $C_{10}H_{17}O_3N$ . Darst. aus Isopropylecyanessigester, Natriumäthylat und Äthyljodid. Farbloses Öl,  $Kp_{15}$  109°,  $Kp_{762}$  233°,  $D_{18}$  0,9496, swl. in k. W., sl. in A. und Ä. — Äthylisopropylcyanessigsäure,  $C_8H_{13}O_3N = (C_2H_5)(C_3H_7)C(CN)(COOH)$ . Aus dem Ester durch Verseifung. Rosettenförmig angeordnete Nadeln oder Blättchen aus Lg., F. 83–84°, sl. in A. und Ä., zll. in h. W. Wird bei Berührung mit k. W. ölig. — *dl*-Äthylisopropylmalonamidsäure,  $C_8H_{13}O_3N = (C_2H_5)(C_3H_7)C(CONH_2)(COOH)$ . Aus dem Cyanessigester mit konz.  $H_2SO_4$ . Krystalle aus Ä. + PAe., F. ca. 116–118°, wl. in k. W., ll. in A. u. Ä. — *dl*-Äthylisopropylmalonamidsäuremethylester,  $C_9H_{17}O_3N = (C_2H_5)(C_3H_7)C(CONH_2)(COOCH_3)$ . Aus der Amidsäure mit Diazomethan. Büschelförmig angeordnete Nadeln aus PAe. Viereckige Täfelchen aus W., F. 74°, swl. in k. W., ll. in A. und Ä. — *dl*-Äthylisopropylmalonamidsäureäthylester,  $C_{10}H_{19}O_3N = (C_2H_5)(C_3H_7)C(CONH_2)(COOC_2H_5)$ . Entsteht als Nebenprod. bei obiger Darst. der Äthylisopropylmalonamidsäure. Büschel farbloser Prismen aus Lg., F. 88°, swl. in k. W., ll. in A. u. Ä. — *dl*-Äthylisopropylmalonsäure,  $C_8H_{14}O_4$ . Aus der Malonamidsäure mit salpetriger Säure. F. bei schnellem Erhitzen ca. 138° unter Zers. —  $CaC_2H_{12}O_4 + H_2O$ . Blättchen. In k. W. bedeutend leichter l. als in h. — *dl*-Äthylisopropylmalonäthylestersäure,  $C_{10}H_{18}O_4 = (C_2H_5)(C_3H_7)C(COOC_2H_5)COOH$ . Aus dem Amidsäureäthylester mit salpetriger S. Öl,  $Kp_{10}$  152°,  $D_{22}$  1,0349, zwl. in h. W., ll. in A. und Ä. — *dl*-Äthylisopropylmalonmethylestersäure,  $C_9H_{16}O_4 = (C_2H_5)(C_3H_7)C(COOCH_3)(COOH)$ . Analog gewonnen. Viereckige, schiefwinklige Täfelchen aus PAe., F. 43°, swl. in k. W., ll. in A. und Ä. — Äthylisopropyllessigsäureamid,  $C_7H_{13}ON$ . Aus der Malonamidsäure durch Erhitzen. Nadeln aus W., F. 136°. Sublimiert; zll. in h. W., ll. in A. Die vorher beschriebene *dl*-Äthylisopropylmalonamidsäure läßt sich über das Chininsalz in die optisch-aktiven Komponenten spalten. — *d*-Äthylisopropylmalonamidsäure,  $C_8H_{13}O_3N$ . Derbe Nadeln aus PAe., F. 116°,  $[\alpha]_D^{20} = +14,5^\circ$  (0,2151 g zu 2,1145 g in A. gel.). — *l*-Äthylisopropylmalonamidsäure,  $C_8H_{13}O_3N$ . Über das Morphinsalz gereinigt. Nadeln aus PAe., F. 116°,  $[\alpha]_D^{22} = -14,62^\circ$  (0,1772 g zu 1,7717 g in A. gel.). — *d*-Äthylisopropylmalonamidsäuremethylester,  $C_9H_{17}O_3N$ . Aus der S. mit Diazomethan. Nicht ganz rein erhalten, F. 51–52°,  $[\alpha]_D^{20} = -1,97^\circ$  (0,2023 g zu 2,0503 g in A. gelöst). — *d*-Äthylisopropylmalonmethylestersäure,  $C_9H_{16}O_4$ . Aus dem Amidsäureester mit salpetriger S. Nicht ganz rein erhalten. Nadeln, F. 26°,  $[\alpha]_D^{22} = +1,84^\circ$  (0,2078 g zu 2,0856 g in A. gel.),  $[\alpha]_D^{23} = -3,41^\circ$  (0,1935 g in 1,1736 g n-Kalilauge gel.). — *l*-Äthylisopropylmalonamidsäuremethylester,  $C_9H_{17}O_3N$ . Analog der *d*-Verb. Nicht ganz rein erhalten.  $[\alpha]_D^{19} = +2,08^\circ$  (0,1814 g zu 1,8946 g in A. gel.). — *l*-Äthylisopropylmalonmethylestersäure,  $C_9H_{16}O_4$ . Analog der *d*-Verb. Nicht ganz rein erhalten.  $[\alpha]_D^{17} = -1,88^\circ$  (0,2189 g zu 1,9081 g in A. gel.),  $[\alpha]_D^{18} = +3,72^\circ$  (0,1818 g in 1,3422 g n-Kalilauge gel.). *d*-Äthylisopropylmalonamidsäure liefert mit salpetriger S. völlig inaktive Äthylisopropylmalonsäure. Beim Erhitzen liefert sie inaktives *dl*-Äthylisopropyllessigsäureamid. (LIEBIGS Ann. 402. 364–82. 30/1. 1914. [30/12. 1913.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.)

Edmund O. von Lippmann, *Zur Frage der Inversion des Rohrzuckers*. Hinweis auf eine Veröffentlichung von SNETHLAGE (Ztschr. f. Elektrochem. 18. 539; Ztschr. f. physik. Ch. 85. 211; C. 1912. II. 480; 1913. II. 2088) mit besonderer Betonung der Wirksamkeit der undissoziierten SS., welche zwei- bis dreimal größer ist als die des Wasserstoffions, und deren Erklärung auf Grund der Dissoziations- theorie. Auch Kritik der häufigen Heranziehung des Ausdrucks Katalyse. (Chem.-Ztg. 38. 145—46. 31/1.) BLOCH.

H. C. S. Snethlage, *Zur Frage der Inversion des Rohrzuckers*. Bemerkung zum Hinweis von E. O. v. LIPPMANN (vgl. vorsteh. Ref.). (Chem.-Ztg. 38. 259. 21/2. [3/2.] Karlsruhe.) BLOCH.

Einar Biilmann und E. Høst Madsen, *Studien über organische Thiosäuren. V. Über die Einwirkung von Kaliumxanthogenat auf Brommalonsäuren*. (IV. LIEBIGS Ann. 364. 314; C. 1909. I. 1150.) Es wurde die Einw. von Kaliumxanthogenat auf die Alkalisalze der Brommalonsäure und einiger Alkylbrommalonsäuren, Äthyl-, Isopropyl- und Benzylbrommalonsäure,  $(R)(Br)C(CO_2H)_2$ , untersucht. Es werden hierbei ganz normal xanthogenatsubstituierte Malonsäuren,  $(R)(C_2H_5OCS \cdot S \cdot C)(CO_2H)_2$ , gebildet, und zwar in 24 Stdn. 78—99% der berechneten Menge. Diese SS. sind jedoch, besonders in freiem Zustand, weit leichter zersetzlich als die entsprechenden Malonsäuren. Sie spalten schon bei etwas über gewöhnlicher Temp. glatt  $CO_2$  ab, indem sie in die früher beschriebenen Xanthogenatfettsäuren, bezw. in Xanthogenatpropionsäure verwandelt werden, Monobrommalonsäure in Xanthogenatmalonsäure, bezw. Xanthogenatessigsäure, Äthylbrommalonsäure in Xanthogenatmalonsäure, bezw.  $\alpha$ -Xanthogenatbuttersäure (F. 56—57°), bezw. Äthylmalonsäure in saurer Lsg.; Benzylbrommalonsäure in Benzylmalonsäure, Benzylxanthogenatmalonsäure und Benzylxanthogenatessigsäure ( $\beta$ -Phenyl- $\alpha$ -xanthogenatpropionsäure). Die Geschwindigkeit der B. der Xanthogenatmalonsäuren nimmt ab in der Reihenfolge: Monobrommalonsäure, Isopropylbrommalonsäure, Äthylbrommalonsäure, Benzylbrommalonsäure. (Die von HØST MADSEN gemessene Geschwindigkeit der Umsetzungen derselben SS. mit Alkalien nimmt ab nach der Reihe: Isopropyl-, Äthyl-, Benzylbrommalonsäure und Monobrommalonsäure). — Bei saurer Rk., d. h. bei der Einw. von Kaliumxanthogenat auf die freien Brommalonsäuren, findet eine Reduktion der Halogenverb. statt; das Halogenatom wird durch H ersetzt, und es entstehen Malonsäure und Alkylmalonsäuren; gleichzeitig wird Kaliumxanthogenat zu *Dixanthogen*,  $C_2H_5O \cdot CS \cdot S \cdot S \cdot CS \cdot OC_2H_5$ , oxydiert. Diese Rk. verläuft zwischen 2 Mol. Kaliumxanthogenat und 1 Mol. der Halogenverb. quantitativ und momentan, wenn Lsgg. von Kaliumxanthogenat und Alkalisalzen der Halogenmalonsäuren gemischt und sofort mit S. versetzt werden. Aber auch wenn die gemischten Lsgg. ohne Säurezusatz stehen gelassen werden, wird Dixanthogen gebildet. Das rührt davon her, daß die Halogenmalonsäuren langsam von W. zers. werden, wobei erst Halogenwasserstoff und dann eine entsprechende Menge Dixanthogen entsteht.

Benzylbrommalonsäure in NaOH wird von Natriumsulfhydrat zu Benzylmalonsäure,  $C_{10}H_{10}O_4$ , reduziert. —  $\beta$ -Phenyl- $\alpha$ -xanthogenatpropionsäure (Benzylxanthogenatessigsäure),  $C_{12}H_{14}O_8S_2$ ; entsteht auch aus Phenylbrompropionsäure in alk. Lsg. und Kaliumxanthogenat; Krystalle (aus Ä.); F. 89—90°; ll. in A. und h. Eg., wl. in W.; geht mit starkem Ammoniakwasser und absol. A. beim Stehen über in Xanthogenamid und  $\beta$ -Phenyl- $\alpha$ -mercaptopropionsäure,  $C_9H_{10}O_2S$ ; Krystalle von den Mercaptosäuren ähnlichem Geruch; F. 46°; Kp.<sub>11—12</sub> 184—187°; ll. in A. und Ä., wl. in W.; die neutrale Lsg. des Na-Salzes wird durch eine Cuprisalzlsg. zur Hälfte als *Cuprophénylmercaptopropionsäure*,  $Cu_2[S \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2C_6H_5]_2$ , (blau-grüner, leicht zersetzlicher Nd.) gefällt, zur anderen Hälfte oxydiert zur  $\alpha$ -Disulfid-

$\beta$ -phenylpropionsäure,  $C_{13}H_{18}O_4S_2 = C_6H_5CH_2CH(CO_2H) \cdot S \cdot S \cdot CH(CO_2H) \cdot CHCH_2C_6H_5$ ; wird aus der  $\beta$ -Phenyl- $\alpha$ -mercaptopropionsäure besser mittels gepulvertem Jod dargestellt; Krystalle; F. 105—107°. — Brommalonsäure,  $C_8H_8O_4Br$ ; wird durch Verseifen von Bromsäureäthylester mit NaOH bei 5—10° dargestellt; F. 108°; bei dieser Darst. scheint sich auch etwas Äthantetracarbonsäureester zu bilden. (LIEBIGS Ann. 402. 331—42. 30/1. 1914. [20/11. 1913.] Chem. Lab. Univ. Kopenhagen.)

BLOCH.

A. Haller und B. Cornibert, *Alkylierung der Cyclopentanone und Sprengung des Ringes der in  $\alpha$ - und  $\alpha'$ -Stellung tetraalkylierten Derivate durch Natriumamid.* (Vgl. S. 145.) Die Methylierung des Cyclopentanons in äth. Lsg. durch Na-Amid u.  $CH_3J$  liefert auch in der Kälte in der Hauptsache Kondensationsprodd. Bessere Ausbeuten werden dagegen bei der Alkylierung des  $\alpha$ -Methylcyclopentanons erhalten. — Das als Ausgangsmaterial benutzte  $\alpha$ -Methylcyclopentanon wurde durch Methylieren von Cyclopentanonecarbonsäureäthylester und Spalten des methylierten Prod. durch konz. HCl dargestellt; Kp.<sub>765</sub> 139° (korr.),  $D_{20}^4$  0,9139,  $n_D^{20} = 1,4364$ , Mol.-Refraktion 28,06, berechnet 27,80. —  $\alpha, \alpha'$ -Dimethylcyclopentanon,  $C_7H_{12}O = (CH_3)CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO$ , Fl., Kp.<sub>765</sub> 145—146° (korr.),  $D_{20}^4$  0,8898,  $n_D^{20} = 1,4321$ , Mol.-Refr. 32,63, ber. 32,41. —  $\alpha, \alpha, \alpha'$ -Trimethylcyclopentanon,  $C_8H_{14}O = (CH_3)_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO$ , Fl., Kp. 151—152° (korr.),  $D_{20}^4$  0,8781,  $n_D^{20} = 1,4306$ , Mol.-Refr. 37,11, ber. 37,01. —  $\alpha, \alpha, \alpha, \alpha'$ -Tetramethylcyclopentanon,  $C_9H_{18}O = (CH_3)_3C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO$ , sehr bewegliche, campherartig riechende Fl., Kp.<sub>760</sub> 155—156° (korr.),  $D_{20}^4$  0,8653,  $n_D^{20} = 1,4288$ , Mol.-Refr. 41,69, ber. 41,61.

Die Äthylierung des  $\alpha$ -Methylcyclopentanons ergab in der Hauptsache Kondensationsprodd. — Bei der Einw. von Na-Amid und Allyljodid auf  $\alpha$ -Methylcyclopentanon bildet sich als Endprod. *Diallylmethylcyclopentanon*,  $C_{12}H_{18}O = (CH_3)(C_2H_5)C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO$  oder  $CH_3 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CO$ , am Licht gelb werdende Fl., Kp.<sub>16</sub> 130° (korr.),  $D_{20}^4$  0,9251,  $n_D^{20} = 1,4823$ , Mol.-Refr. 54,87, ber. 54,63. Wird beim Erhitzen mit Na-Amid in Xylollsg. tiefgehend verändert, aber ohne Entw. von  $NH_3$ ; das Reaktionsprod. ist N-haltig.

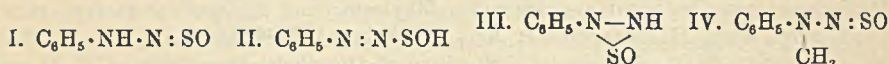
Beim Erhitzen von Tetramethylcyclopentanon mit Na-Amid in Toluollsg. erfolgt Sprengung des Ringes unter B. von *2,2,5-Trimethylcapronsäureamid*,  $C_9H_{16}ON = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CONH_2$ , weiße Blättchen aus Ä., F. 123°. Das gleiche Amid entsteht, wenn man Isopropylphenylketon in sein Na-Derivat überführt, dieses mit Isoamyljodid umsetzt und das Reaktionsprod. in Toluollsg. durch Na-Amid spaltet. — *Isoamylidmethylacetophenon*,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ , Kp.<sub>16</sub> 150—151° (korr.),  $D_{22}^4$  0,9361,  $n_D^{22} = 1,5007$ , Mol.-Refr. 68,58, ber. 68,04, ist opt. akt. [ $\alpha_D = 1^\circ 01'$ ], enthält also eine geringe Menge des Ketons  $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . Oxim, F. 131°. — *2,2,4-Trimethylcapronsäure*,  $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot COOH$ , aus dem Amid und  $NaNO_3$ , Fl., Kp.<sub>16</sub> 127° (korr.), erstarrt bei  $-15^\circ$  noch nicht, riecht nach ranziger Butter. (C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 298—304. [2/2.\*])

DÜSTERBEHN.

E. Fassilly, *Untersuchung der Diazotierung durch die spektroskopische Methode.* (Vgl. S. 238.) Die Diazotierung des *o-Toluidins* hört nach 1 Stde. 45 Min. auf; sie verlangsamt sich wesentlich nach 1 Stde. 15 Min. u. kann nach 1½ Stdn. als beendet betrachtet werden. — Die Diazotierung des *p-Toluidins* verläuft sehr regelmäßig und erreicht ihr Maximum nach 5 Stdn. — Beim *m-Xylidin* vollzieht sich die Diazotierung in den ersten 45 Min. sehr rasch, um dann sehr langsam zu werden u. nach 3 Stdn. 45 Min. als beendet gelten zu können. — Die Diazotierung des

*p*-Anisidins erreicht ihr Maximum nach 3 Stdn., während diejenige des *o*-Anisidins bereits nach 15 Min. ihr Ende erreicht hat. — Für die 3 Nitramiline kann die Diazotierung nach 15 Min. als beendet gelten. — Das Maximum der Diazotierung des Tolidins ist nach 30 Min. erreicht. — Die Diazotierung der Sulfanilsäure ist eine augenblickliche. — Die Diazotierung der Naphthionsäure erreicht nach 30 Min. ihr Maximum; nach einer Stde. beginnt sich die Diazoverb. zu zers. (C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 335—38. [2/2.\*].) DÜSTERBEHN.

C. G. Hutchison und S. Smiles, *Notiz zur Konstitution des Thionylphenylhydrazins*. Dem Thionylphenylhydrazin wird gewöhnlich die Konstitution eines Phenylhydrazons des Schwefligsäureanhydrids (I.) zugeschrieben. Gegenüber Alkali-hydroxyden reagiert es aber nach MICHAELIS und RUHL (LIEBIGS Ann. 270. 116; C. 92. II. 359) als Diazoverb. II., welche das Desmotrope von I. ist. Von STOLLÉ und KRAUCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3309; C. 1913. I. 113) ist weiter die



cyclische Formel III. in Vorschlag gebracht worden. Die Vff. haben nun das Absorptionsspektrum dieser Verb. und ihres Methylderivats, des Thionylmethylphenylhydrazins, untersucht. Da letzteres aus dem asymm. Methylphenylhydrazin gewonnen wird und sich durch Alkalien zu schwefliger S. und dem ursprünglichen Hydrasin wieder spalten läßt, so kann kein Zweifel darüber herrschen, daß das Thionylmethylphenylhydrazin ein wirkliches Hydrazon der Formel IV. ist. — Es zeigte sich nun, daß die Absorptionskurven frisch bereiteter Lsgg. des Thionylphenylhydrazins und seines Methylderivats nahezu vollständig miteinander identisch sind. Da den beiden Strukturtypen  $\text{R} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{XH}$  und  $\text{R} \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{X}$  entsprechende Stoffe ganz erheblich voneinander abweichende Absorptionskurven ergeben, so läßt sich nur der eine Schluß ziehen, daß das Thionylphenylhydrazin, wenigstens in freier Form u. in neutralen Lsgg., wie etwa A., tatsächlich ein Thionylderivat vorstellt. Allerdings erleidet die Absorptionskurve des Thionylphenylhydrazins mit der Zeit Veränderungen. Milde Oxydationsmittel, wie Silber- und Quecksilberoxyd, greifen es leicht an, wobei sich N entwickelt, und Prodd. entstehen, unter welchen das als Sulfon identifizierte Diphenylsulfid in überwiegender Menge vorhanden zu sein scheint. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 514—16. 21/2. [28/1.]) BLOCH.

A. Seyewetz und J. Paris, *Über die Monobromhydrochinonsulfosäuren und ihre Umwandlung in Monobromchinonsulfosäuren*. (Vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 486; C. 1913. II. 145.) Durch vorsichtiges Eintragen von Monobromhydrochinon in die fünffache Menge 15%ig. Oleums bei einer 50° nicht übersteigenden Temp. und Aussalzen der Reaktionsflüssigkeit durch eine  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lsg. erhält man das Na-Salz der Monobromhydrochinonsulfosäure,  $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}(\text{OH})_2 \cdot \text{SO}_3\text{Na}$ , weiße Nadeln, zl. in k., leichter in h. W., unl. in A., Ä. etc., reduziert  $\text{AgNO}_3$  in der Kälte augenblicklich, wirkt in Ggw. von Alkali als photographischer Entwickler. Durch Oxydation mittels  $\text{CrO}_3$  in schwefelsaurer Lsg. bei einer 20° nicht übersteigenden Temp. wird das obige Salz in das Na-Salz der Monobromchinonsulfosäure,  $\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_4\text{Br} \cdot \text{SO}_3\text{Na}$ , hellgelbe, geruchlose Nadeln, l. zu 10% in k. W., leichter in sd. W., unl. in A. Ä. etc., verwandelt. Die wss. Lsg. zers. sich langsam in der Kälte, rasch in der Hitze u. macht aus einer sauren KJ-Lsg. augenblicklich Jod frei. — Durch vorsichtiges Eintragen von hydrochinonsulfosäurem Na in konz. wss. HBr bei einer 30° nicht übersteigenden Temp. gelangt man zum Na-Salz einer isomeren Monobromhydrochinonsulfosäure,  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{Br})(\text{OH})_2^{1,4}(\text{SO}_3\text{Na})^2$ , weiße Nadeln, unl. in A.,

Ä. etc., leichter l. in W., als das isomere Salz. Das Reduktionsvermögen gegenüber  $\text{AgNO}_3$  ist geringer, als dasjenige des isomeren Salzes. Erfolgt die Einw. der  $\text{HBr}$  oberhalb  $30^\circ$ , so entsteht *2,6-Dibromhydrochinon*. — Durch  $\text{CrO}_3$  in schwefelsaurer Lsg. wird das vorübergehende Na-Salz der Monobromhydrochinonsulfosäure zum Na-Salz der korrespondierenden Monobromchinonsulfosäure oxydiert. Goldgelbe Nadeln, zl. in k. W., leichter in h. W. Die wss. Lsg. zers. sich rascher, als diejenige des isomeren Salzes und macht gleichfalls aus saurer  $\text{KJ}$ -Lsg. augenblicklich Jod frei. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 15. 121—25. 5/2.) DÜSTERBEHN.

K. Fries, W. Groß-Selbeck und O. Wicke, *Über o-Pseudobromide des Thymols und des o-Isopropylphenols und ihre Umwandlung in Cumaranderivate*. (Zweite Mitteilung. Forts. von LIEBIGS Ann. 372. 205; C. 1910. I. 2086.) Das *Hexabrompseudobromid des Thymols*,  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Br}_6\text{O}$  (I.), spaltet leicht ein Mol.  $\text{HBr}$  ab unter B. eines *o-Isopropylidenchinons* (II.), das sich rasch in eine phenolartige Isopropenylverb.  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{Br}_6\text{O}$  (III.) umlagert. Aus dieser entsteht mit Alkalien unter  $\text{HBr}$ -Abspaltung eine alkalunl. Verb.  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{OBr}_4$  (IV.), die kein leicht ersetzbares Bromatom mehr besitzt, durch  $\text{HBr}$  aber in ein Isomeres (V.) mit reaktionsfähigem Bromatom verwandelt wird. Eine analoge Reihe von Verbb. konnte aus dem *Hexabrompseudobromid des o-Isopropylphenols* (VI.) gewonnen werden. Die Verb. IV. liefert außerordentlich leicht durch Autoxydation das Bromid der *5,7-Dibrom-6-methylcumaron-3-carbonsäure* (VII.). Daß in der Verb. III. wirklich das Bromatom der  $\text{CH}_2\text{Br}$ -Gruppe reaktionsfähig ist, zeigt ihre Überführbarkeit in den Alkohol VIII. Die Verb. V. geht mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  leicht in *5,7-Dibrom-3-methylen-6-methyl-2-ketocumaran* (IX.) über. Bemerkenswert ist, daß dieses Lacton mit Alkoholen und  $\text{HCl}$  Verbb. (X.) liefert, die den Acetalen gleichen. Ein solches Verhalten ist bei Lactonen bisher noch nicht beobachtet worden. Die Diskussion der Formeln für die übrigen im experimentellen Teil noch beschriebenen Verbb. muß im Original ersehen werden.

Experimenteller Teil. A. Derivate des Thymols.  $\alpha,\alpha,\gamma$ -*Tribrom- $\beta$ -(3,5-dibrom-2-oxy-4-methylphenyl)-propen* (III.) (früher als *2,6,9,10,10-Pentabrom-5-oxy-1-methyl-4-isopropenylbenzol* bezeichnet) liefert mit A. bei  $100^\circ$   $\alpha,\alpha$ -*Dibrom- $\beta$ -(3,5-Dibrom-2-oxy-4-methylphenyl)- $\gamma$ -äthoxypropen*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{Br}_4$  (XI.). Derbe Krystalle aus Bzn., F.  $97^\circ$ , ll. in A., zll. in Eg. Tiefblau l. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Nach einiger Zeit Grünfärbung und schließlich Abscheidung gelber Flocken. Liefert mit  $\text{HBr}$ -Eg. das Ausgangsprod. zurück. — *Acetylverb.* Derbe Krystalle aus Methylalkohol, F.  $60^\circ$ . Die Äthoxyverb. liefert beim Kochen mit Natriumäthylat *5,7-Dibrom-6-methyl-3-methylen-2-ketocumaran*,  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{Br}_2$  (IX.). Nadeln aus Eg., F.  $146^\circ$ . —  $\alpha,\alpha$ -*Dibrom- $\beta$ -(3,5-dibrom-2-oxy-4-methylphenyl)- $\gamma$ -acetoxypropen*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{Br}_4$  (XII.). Aus dem Pentabromid mit Eg. und Silberacetat. Derbe Krystalle aus Bzn., F.  $142^\circ$ , ll. in Bzl., zll. in A. Liefert beim Kochen mit alkoh.  $\text{KOH}$   $\alpha,\alpha$ -*Dibrom- $\beta$ -(3,5-dibrom-2-oxy-4-methylphenyl)- $\gamma$ -oxypropen*,  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{Br}_4$  (VIII.). Nadeln aus PAe. Sintert bei  $82^\circ$ . F.  $85$ — $88^\circ$ , ll. in A. Konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  löst mit blauer, bald verschwindender Farbe. Liefert mit  $\text{HBr}$ -Eg. das Pentabromid zurück. — *Diacetylverb.* Täfelchen aus PAe., F.  $85^\circ$ . —  $\alpha,\gamma,\gamma,\gamma$ -*Tetrabrom- $\beta$ -(2-oxy-3,5-dibrom-4-methylphenyl)-propen*,  $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{OBr}_6$  (XIII.). Aus dem Pentabromid und Brom bei  $100^\circ$ . Prismatische Krystalle aus Bzn., F.  $126$ — $127^\circ$ . — *Acetylverb.* Derbe Prismen aus Bzn., F.  $150^\circ$ . Die vorstehende Hexabromverb. liefert mit A. und  $\text{KOH}$  *2,2,5,7-Tetrabrom-3-brommethylen-6-methylcumaran*,  $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{OBr}_5$  (XIV.). Entsteht auch aus *2,2,5,7-Tetrabrom-3-methylen-6-methylcumaran* (V.) oder *5,7-Dibrom-3-brommethylen-6-methylcumaran* durch weitere Bromierung. Prismatische Krystalle aus Bzn., F.  $184^\circ$ , wl. in A., zll. in Eg. — *2,2,5,7-Tetrabrom-3-dibrommethylen-6-methylcumaran*,

$C_{10}H_4OBr_6$  (XV.). Aus vorstehender Verb. durch weiteres Bromieren in der Wärme. Täfelchen aus Bzn., F. 198°, zll. in Bzl. und A., zwl. in Eg.

*3-Dibrommethylen-5,7-dibrom-6-methylcumaran* (IV.) (früher als *1,4,6-Tribrom-2-brommethyl-5-methylcumaron* bezeichnet) liefert bei der Autoxydation durch den Sauerstoff der Luft *5,7-Dibrom-6-methylcumaron-3-carbonsäurebromid*,  $C_{10}H_6O_2Br_3$  (VII.). Farblose Nadelbüschel aus Bzn., F. 137°, ll. in Bzl. und Eg. — *5,7-Dibrom-6-methylcumaron-3-carbonsäure*,  $C_{10}H_6O_3Br_2$  (analog VII.). Aus dem Säurebromid und W. Derbe Krystalle aus Eg., F. 272°, ll. in A. — *Methylester*,  $C_{11}H_8O_3Br_2$ . Farblose Nadeln aus Methylalkohol, F. 154°, zll. in A. und Eg. — *Äthylester*. Prismatische Krystalle, F. 123°. — *Anilid*,  $C_{16}H_{11}O_2NBr_2$ . Farblose Nadeln aus A. oder Eg., F. 210°.

*2,2,5,7-Tetrabrom-3-methylen-6-methylcumaran* (V.) (früher als *1,1,4,6-Tetrabrom-2-methylen-5-methylcumaran* bezeichnet) entsteht aus 3-Dibrommethylen-5,7-dibrom-6-methylcumaran beim Erhitzen über dem F. oder beim Kochen mit HBr-Eg. Prismatische Krystalle aus Eg., F. 140°. — *2,5,7-Tribrom-2-äthoxy-3-methylen-6-methylcumaran*,  $C_{13}H_{11}O_4Br_3$  (XVI.). Aus vorstehendem Tetrabrommethylencumaran und A. Nadeln aus A., F. 115°, ll. in Bzl. Konz.  $H_2SO_4$  löst mit blauer, bald braun werdender Farbe. — *5,7-Dibrom-3-methylen-6-methyl-2-ketocumaran* (IX.) (früher als *4,6-Dibrom-2-methylen-5-methyl-1-ketocumaran* bezeichnet). Aus dem früher beschriebenen 2,5,7-(1,4,6-)Tribrom-2-(1-)äcetoxy-3-(2-)methylen-6-(5-)methylcumaran mit A. und NaOH. Nadeln aus Bzn., F. 145°. Liefert mit Natronlauge das Salz der entsprechenden Oxyssäure, die sich aber nicht in freiem Zustande isolieren läßt. Beim Behandeln mit Natronlauge und dann mit Dimethylsulfat entsteht  $\alpha$ -(3,5-Dibrom-2-methoxy-4-methylphenyl-)acrylsäure,  $C_{11}H_{10}O_3Br_2$  (XVII.). Farblose Nadelchen aus Bzn., F. 119—120°. — *5,7-Dibrom-6-methyl-3-methylen-2,2-dimethoxycumaran*,  $C_{13}H_{12}O_3Br_2$  (X.). Aus dem Ketocumaran mit Methylalkohol und HCl. Farblose Nadeln, F. 97°, ll. in Bzl. Gelb l. in konz.  $H_2SO_4$ . — *5,7-Dibrom-6-methyl-3-methylen-2,2-diäthoxycumaran*,  $C_{14}H_{16}O_3Br_2$  (X.). Aus dem Ketocumaran mit A. und HCl. Farblose Nadeln, F. 66—68°.

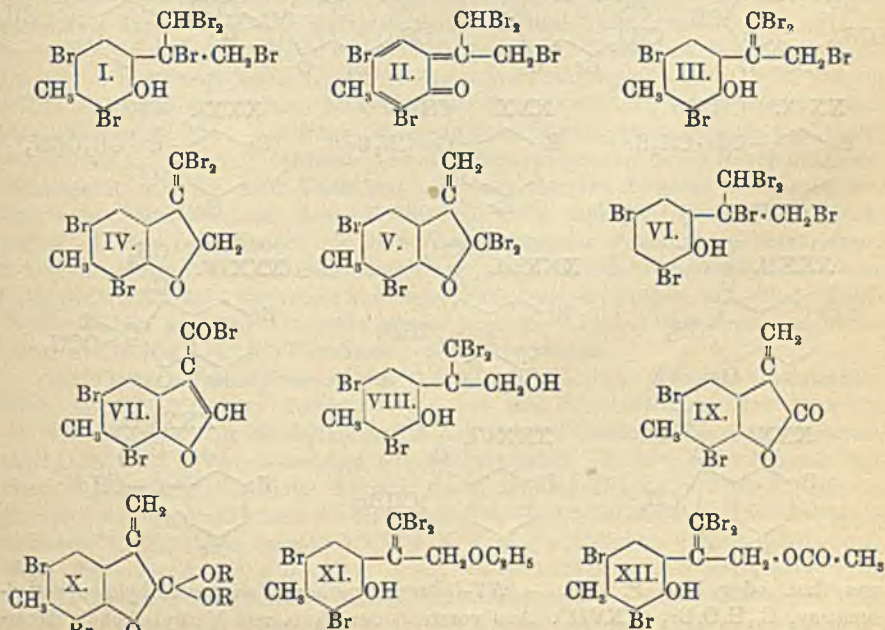
$\alpha,\gamma$ -Dibrom- $\beta$ -(3,5-dibrom-2-oxy-4-methylphenyl-)propen,  $C_{10}H_8OBr_4$  (XVIII.). Aus Thymolhexabrompseudobromid (I.) beim Schütteln mit Ä. und Naturkupfer C. Derbe Krystalle aus Bzn., F. 107°, sll. in Ä., zll. in Eg. Liefert beim Stehen in alkal. Lsg. das weiter unten beschriebene 5,7-Dibrom-6-methyl-3-brommethylcumaran. — *Acetylverb.* Derbe Krystalle aus Bzn., F. 105°. —  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -(3,5-dibrom-2-oxy-4-methylphenyl-) $\gamma$ -methoxypropen,  $C_{11}H_{11}O_3Br_3$  (XIX.). Aus vorstehender Tetrabromverb. mit Methylalkohol. Nadeln aus Bzn., F. 104°, sll. in Ä. Konz.  $H_2SO_4$  färbt blauviolett. —  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -(3,5-dibrom-2-oxy-4-methylphenyl-) $\gamma$ -äthoxypropen,  $C_{13}H_{13}O_3Br_3$  (analog XIX.). Analog mit Äthylalkohol. Wasserhelle Tafeln aus Paë., F. 71°. —  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -(3,5-dibrom-2-oxy-4-methylphenyl-) $\gamma$ -anilidopropen,  $C_{16}H_{14}ONBr_3$  (analog XIX.). Analog mit Anilin. Weiße Nadelchen aus Bzn., F. 96°. (*Diacetylverb.* Nadelchen aus Bzn., F. 167°.) —  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -(3,5-dibrom-2-oxy-4-methylphenyl-) $\gamma$ -acetoxypropen,  $C_{13}H_{11}O_4Br_3$  (analog XIX.). Analog mit Silberacetat und Eg. Derbe Prismen aus Bzn., F. 129°, zll. in A. Violett l. in konz.  $H_2SO_4$ . —  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -(3,5-dibrom-2-oxy-4-methylphenyl-) $\gamma$ -oxypropen,  $C_{10}H_8O_2Br_3$  (analog XIX.). Aus vorstehender Acetoxyverb. mit alkoh. KOH. Nadeln aus Bzn., F. 128°. Färbt konz.  $H_2SO_4$  tiefblau. Liefert beim Kochen mit Alkali das weiter unten beschriebene 2-Oxy-3-methylen-5,7-dibrom-6-methylcumaran. — *Diacetylverb.* Derbe Krystalle aus Bzn., F. 63°. — *5,7-Dibrom-3-brommethyl-6-methylcumaran*,  $C_{10}H_6OBr_4$  (XX.). (Ist von v. BAeyer und SEUFFERT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 40; C. 1901. I. 459, irrthümlich als *4,5,7-Tribrom-3,6-dimethylcumaron* beschrieben worden.) Aus  $\alpha,\gamma$ -Dibrom- $\beta$ -(3,5-dibrom-2-oxy-4-methylphenyl-)propen beim Stehen in alkal. Lsg. oder aus 3-Dibrommethylen-5,7-dibrom-6-methylcumaran durch Reduktion mit

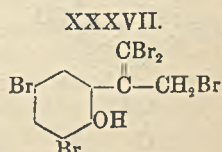
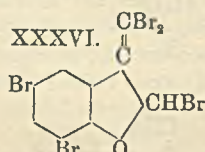
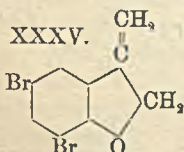
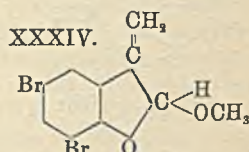
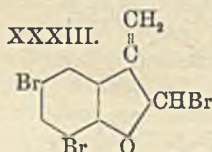
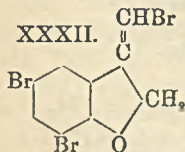
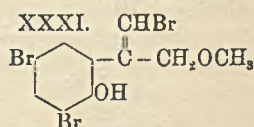
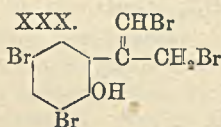
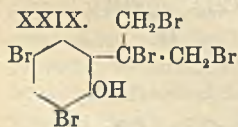
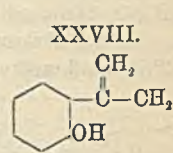
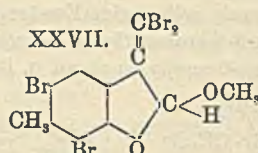
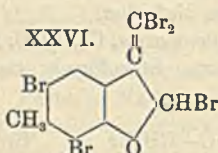
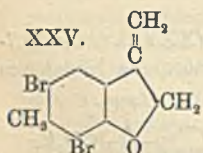
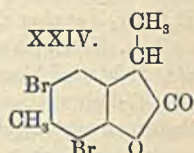
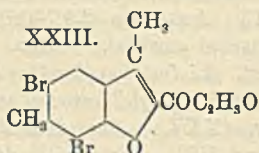
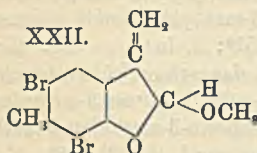
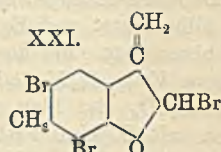
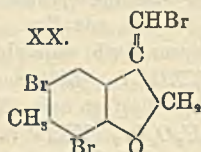
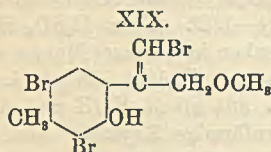
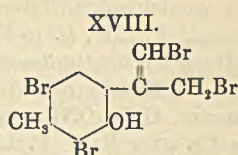
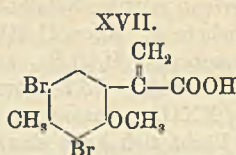
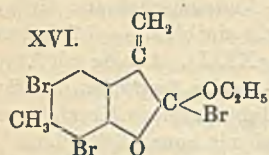
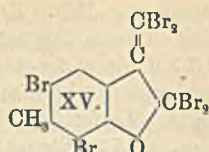
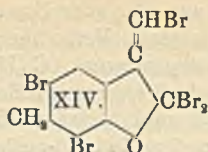
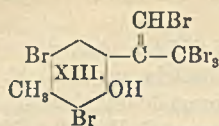


Zinkstaub und HCl. Krystalle aus Eg. oder Bzn., F. bei schnellem Erhitzen ca. 140°. Geht beim Schmelzen in folgende Verb. über:

2,5,7-Tribrom-3-methylen-6-methylcumaran,  $C_{10}H_7OBr_3$  (XXI). Aus der zuletzt beschriebenen Verb. beim Schm. oder besser mit HBr-Eg. Nadeln aus Bzn. F. 157°; zwl. in A. Liefert mit Zinkstaub und Salzsäure 5,7-Dibrom-3-methylen-6-methylcumaran. — 5,7-Dibrom-2-methoxy-3-methylen-6-methylcumaran,  $C_{11}H_{10}O_2Br_2$  (XXII). Aus vorstehendem Tribromderivat mit Methylalkohol. Nadelbüschel aus Methylalkohol. F. 101°; ll. in Eg., zwl. in A. Konz.  $H_2SO_4$  färbt tiefblau. — 5,7-Dibrom-2-äthoxy-3-methylen-6-methylcumaran,  $C_{13}H_{14}O_2Br_2$  (analog XXII). Analog mit Äthylalkohol. Nadeln aus A. F. 65–66°. — 5,7-Dibrom-2-anilido-3-methylen-6-methylcumaran,  $C_{16}H_{13}ONBr_2$  (analog XXII). Analog mit Anilin. Farblose Krystalle aus aus Eg. oder Bzn. F. 143°. Färbt sich beim Erwärmen mit konz.  $H_2SO_4$  blau. — 5,7-Dibrom-2-acetoxy-3-methylen-6-methylcumaran,  $C_{13}H_{10}O_3Br_2$  (analog XXII). Analog mit Silberacetat und Eg. Nadelchen aus Bzn. F. 131–132°. Konz.  $H_2SO_4$  färbt tief blauviolett. Bei der B. dieser Verb. entsteht nebenher in geringer Menge eine isomere Verb.  $C_{13}H_{10}O_3Br_2$  (XXIII?). Blättchen aus A. F. 104°. Wird durch konz.  $H_2SO_4$  tief blau gefärbt. Liefert beim Kochen mit alkoh. KOH und Ausfällen mit S. eine Verb.  $C_{10}H_8O_2Br_2$  (XXIV?). Sternförmige Krystalle aus Eg. Sintert über 225°. F. 251°. — 5,7-Dibrom-2-oxy-3-methylen-6-methylcumaran,  $C_{10}H_8O_2Br_2$  (analog XXII). Aus dem 2,5,7-Tribrom-3-methylen-6-methylcumaran mit alkoh. KOH. Nadelbüschel aus Bzl. + Bzn. F. 151°; ll. in A. u. Eg. Konz.  $H_2SO_4$  färbt tief blauviolett. Liefert bei der Oxydation das schon früher beschriebene 5,7-Dibrom-3-methylen-6-methyl-2-ketocumaran. — 5,7-Dibrom-3-methylen-6-methylcumaran,  $C_{10}H_8OBr_2$  (XXV). Aus dem 2,5,7-Tribrom-3-methylen-6-methylcumaran mit Zinkstaub und HCl. Farblose Nadeln aus verd. A. F. 74°. Konz.  $H_2SO_4$  färbt schwach gelb, beim Erwärmen tief blau.

2,5,7-Tribrom-3-dibrommethylen-6-methylcumaran,  $C_{10}H_5OBr_5$  (XXVI). Aus 2,5,7-Tribrom-3-methylen-6-methylcumaran u. Brom. Sternförmig angeordnete Nadelchen





aus Bzn. oder Eg. F. 177°. — 5,7-Dibrom-2-methoxy-3-dibrommethyl-6-methyl-cumaran,  $C_{11}H_9O_2Br_4$  (XXVII.). Aus vorstehender Verb. mit Methylalkohol. Haarförmige Krystalle. F. 184°; ll. in Bzl., zll. in A. Konz.  $H_2SO_4$  färbt bläulichgrün.

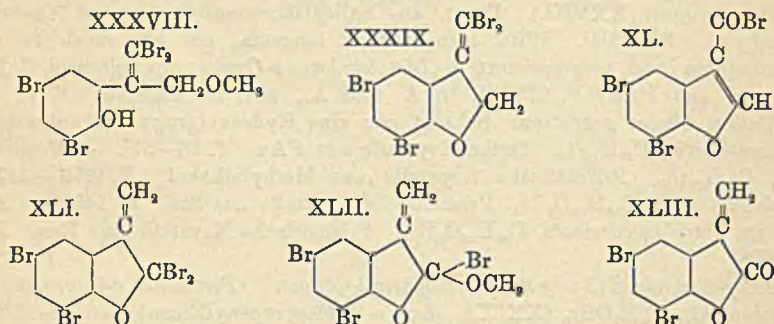
— 5,7-Dibrom-2-äthoxy-3-dibrommethylen-6-methylcumaran,  $C_{15}H_{10}O_2Br_4$  (analog XXVII.). Analog mit Äthylalkohol. Krystalle vom F. 132°. — 5,7-Dibrom-3-dibrommethylen-2-anilido-6-methylcumaran,  $C_{16}H_{11}ONBr_4$  (analog XXVII.). Analog mit Anilin. Gelbe Nadelchen aus Eg. F. 160°. — 5,7-Dibrom-2-acetoxy-3-dibrommethylen-6-methylcumaran,  $C_{12}H_8O_3Br_4$  (analog XXVII.). Analog mit Silberacetat und Eg. Nadeln aus Bzn. F. 161°; zll. in Bzl. Konz.  $H_2SO_4$  färbt bläulichgrün. Liefert bei der Verseifung 5,7-Dibrom-2-oxy-3-dibrommethylen-6-methylcumaran,  $C_{10}H_6O_2Br_4$  (analog XXVII.). Nadelchen aus Eg. F. 185°; zll. in A. und Eg. Konz.  $H_2SO_4$  färbt blaugrün.

B. Derivate des o-Oxyisopropenylbenzols. o-Oxyisopropenylbenzol ( $\beta$ -2-Oxyphenylpropen) (XXVIII.). Darst. aus Salicylsäuremethyl ester und Magnesiumjodmethylat. Kp. 204°. Wird beim Stehen langsam, mit SS. rasch zu einem dimolekularen Prod. polymerisiert. — Dimolekulares o-Oxyisopropenylbenzol,  $C_{16}H_{20}O_2$ . Tafelchen aus PAe. F. 97°; ll. in A. und Ä., swl. in Alkalien. Wird durch Destillation wieder gespalten. Scheint nur eine Hydroxylgruppe zu enthalten. — Monoacetylverb.,  $C_{20}H_{22}O_3$ . Derbe Krystalle aus PAe. F. 96–97°. — Monomethyläther,  $C_{19}H_{22}O_2$ . Prismatische Krystalle aus Methylalkohol. F. 115–117°. — Tetrabromderivat,  $C_{18}H_{16}O_2Br_4$ . Prismatische Krystalle aus Bzn. F. 149°. — Acetylverb. des Tetrabromderivats,  $C_{20}H_{18}O_3Br_4$ . Prismatische Krystalle aus Bzn. F. 159 bis 160°.

$\alpha,\beta,\gamma$ -Tribrom- $\beta$ -(2-oxy-3,5-dibromphenyl)-propan (Pentabrom-o-isopropylphenolpseudobromid),  $C_9H_7OBr_5$  (XXIX.). Aus o-Oxyisopropenylbenzol und Brom. Prismatische Krystalle aus Bzn. F. 126°; ll. in Ä., zwl. in Eg. — Acetylverb. Derbe Prismen aus Bzn. F. 127°. —  $\alpha,\gamma$ -Dibrom- $\beta$ -(2-oxy-3,5-dibromphenyl)-propen,  $C_9H_5OBr_4$  (XXX.). Aus vorstehendem Pentabromid mit Aceton und W. Als nicht faßbares Zwischenprod. entsteht ein rotes Methylenchinon. Derbe, farblose Krystalle aus Bzn. F. 111°; ll. in A. — Acetylverb. Prismatische Krystalle aus PAe. F. 102°. —  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -(2-oxy-3,5-dibromphenyl)- $\gamma$ -methoxypropen,  $C_{10}H_7O_2Br_3$  (XXXI.). Aus vorstehendem Tetrabromid und Methylalkohol. Farblose Nadelchen aus PAe. F. 81°; ll. in A. Konz.  $H_2SO_4$  färbt violett. — Acetylverb. Tafelchen aus PAe. F. 95 bis 96°. —  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -(2-oxy-3,5-dibromphenyl)- $\gamma$ -anilidopropen,  $C_{15}H_{11}ONBr_3$  (analog XXXI.). Analog mit Anilin. Nadelchen aus Eg. F. 131°. — Diacetylverb. Nadelchen aus Bzn. F. 154°. —  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -(2-oxy-3,5-dibromphenyl)- $\gamma$ -oxypropen,  $C_9H_7O_2Br_3$  (analog XXXI.). Aus  $\alpha,\gamma$ -Dibrom- $\beta$ -oxydibromphenylpropen durch Behandlung mit Silberacetat und Eg. und Verseifung des entstehenden Acetats. Federartig angeordnete Nadelchen aus Bzn. F. 130°; ll. in A. und Eg. Konz.  $H_2SO_4$  färbt violett. Liefert beim Kochen mit verd. Natronlauge das weiter unten beschriebene 2-Oxy-3-methylen-5,7-dibromcumaran. — 5,7-Dibrom-3-brommethylen-cumaran,  $C_9H_5OBr_3$  (XXXII.). Aus  $\alpha,\gamma$ -Dibrom- $\beta$ -oxydibromphenylpropen mit alkoh. KOH. Weiße Nadeln aus Bzn. F. 140°; zll. in A. u. Eg. Liefert mit Brom das weiter unten beschriebene 2,2,5,7-Tetrabrom-3-methylen-cumaran.

2,5,7-Tribrom-3-methylen-cumaran,  $C_9H_5OBr_3$  (XXXIII.). Aus der vorstehenden Verb. mit HBr-Eg. oder durch Erhitzen auf den F. Nadeln aus Bzn. oder Eg. F. 124°. Liefert mit Methylalkohol 5,7-Dibrom-2-methoxy-3-methylen-cumaran,  $C_{10}H_9O_2Br_2$  (XXXIV.). Nadelchen aus Methylalkohol. F. 72°; ll. in Eg. und Bzl. Konz.  $H_2SO_4$  färbt tief blau. Entsteht auch aus  $\alpha,\gamma$ -Dibrom- $\beta$ -(2-oxy-3,5-dibromphenyl)-propen beim Erhitzen mit Methylalkohol. — 5,7-Dibrom-2-anilido-3-methylen-cumaran,  $C_{15}H_{11}ONBr_2$  (analog XXXIV.). Analog mit Anilin. Derbe Nadeln aus Bzn., Eg. oder A. F. 140–141°. — 5,7-Dibrom-2-acetoxy-3-methylen-cumaran,  $C_{11}H_9O_3Br_2$  (analog XXXIV.). Analog mit Silberacetat und Eg. Nadeln aus PAe. F. 95°; ll. in k. Bzn. Konz.  $H_2SO_4$  färbt tief blauschwarz. Daneben entsteht bei dieser Rk. eine isomere Verb.  $C_{11}H_9O_3Br_2$ . Warzenförmige Krystalle aus Methyl-

alkohol. F. 110°; wl. in k. Bzn. Konz.  $H_2SO_4$  färbt tiefblau. — *5,7-Dibrom-2-oxy-3-methylencumaran*,  $C_9H_6O_2Br_2$  (analog XXXIV.). Aus der 2-Acetoxyverb. durch Verseifung mit alkoh. KOH. Sternförmig gruppierte Nadelchen aus Bzn. + Bzl. F. 130—132°; ll. in A. und Eg. Konz.  $H_2SO_4$  färbt blauschwarz. Entsteht auch aus  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -(2-oxy-3,5-dibromphenyl)- $\gamma$ -oxypropen beim Erhitzen mit Natronlauge. — *5,7-Dibrom-3-methylencumaran*,  $C_9H_6OBr_2$  (XXXV.). Aus 2,5,7-Tribrom-3-methylencumaran mit Zinkstaub u. alkoh. HCl. Nadeln aus Methylalkohol. F. 72°. Konz.  $H_2SO_4$  färbt rotviolett; ll. in Eg., wl. in Methylalkohol. — *2,5,7-Tribrom-3-dibrommethylencumaran*,  $C_9H_3OBr_5$  (XXXVI.). Aus 2,5,7-Tribrom-3-methylencumaran und Brom. Nadeln aus Bzn. F. 128°; ll. in Eg., zwl. in A.



$\alpha,\alpha,\beta,\gamma$ -Tetrabrom- $\beta$ -(2-oxy-3,5-dibromphenyl)propan (Hexabrom-*o*-isopropylphenolpseudobromid),  $C_9H_3OBr_6$  (VI.). Aus Pentabrom-*o*-isopropylphenolpseudobromid und Brom. Farblose Täfelchen aus Bzn. F. 113—114°; ll. in Ä., zwl. in Eg. Liefert mit wss. Aceton ein rotes Methylchinon, das sich aber schnell in die isomere Isopropenylverb. umlagert. Liefert mit Kupferpulver das oben beschriebene  $\alpha,\gamma$ -Dibrom- $\beta$ -(2-oxy-3,5-dibromphenyl)propen. — *Acetylverb.* Täfelchen aus Bzn. F. 138°. —  $\alpha,\alpha,\gamma$ -Tribrom- $\beta$ -(2-oxy-3,5-dibromphenyl)propen,  $C_9H_5OBr_3$  (XXXVII.). Aus vorstehendem Hexabrompseudobromid mit wss. Aceton. Prismatische Krystalle aus Bzn. F. 124°; ll. in A. Liefert mit Alkali das unten beschriebene 5,7-Dibrom-3-dibrommethylencumaran. — *Acetylverb.* Nadelbüschel aus Bzn. F. 104°. —  $\alpha,\alpha$ -Dibrom- $\beta$ -(2-oxy-3,5-dibromphenyl)- $\gamma$ -methoxypropen,  $C_{10}H_5O_2Br_2$  (XXXVIII.). Aus vorstehender Pentabromverb. mit Methylalkohol. Derbe Krystalle aus Bzn. F. 145°; ll. in A., zwl. in Eg. Konz.  $H_2SO_4$  färbt blauviolett. —  $\alpha,\alpha$ -Dibrom- $\beta$ -(3,5-dibrom-2-oxyphenyl)- $\gamma$ -acetoxypropen,  $C_{11}H_5O_3Br_2$  (analog XXXVIII.). Analog mit Silberacetat und Eg. Tafelförmige Krystalle aus Bzn. F. 94°. Daneben entsteht bei dieser Rk. 5,7-Dibrom-3-dibrommethylencumaran. Die Acetoxyverb. liefert bei der Verseifung  $\alpha,\alpha$ -Dibrom- $\beta$ -(3,5-dibrom-2-oxyphenyl)- $\gamma$ -oxypropen,  $C_9H_5O_2Br_2$  (analog XXXVIII.). Derbe Krystalle aus Methylalkohol oder Bzl. F. 154°; ll. in Ä., zll. in A., zwl. in Eg. Konz.  $H_2SO_4$  färbt violett. — *Diacetylverb.* Tafeln aus Bzn. F. 103°.

*3-Dibrommethylen-5,7-dibromcumaran*,  $C_9H_4OBr_4$  (XXXIX.). Aus  $\alpha,\alpha,\gamma$ -Tribrom- $\beta$ -(2-oxy-3,5-dibromphenyl)propen mit alkoh. KOH. Farblose Nadelchen aus Bzn. F. ca. 170°; ll. in Bzl. und Ä., zll. in A., zwl. in Eg. Geht beim Schm. in das unten beschriebene 2,2-Dibrom-3-methylen-5,7-dibromcumaran über. Liefert mit Zinkstaub und alkoh. HCl das vorher beschriebene 5,7-Dibrom-3-brommethylencumaran. Liefert beim Kochen mit Bzl. u. Einleiten von Luft *5,7-Dibromcumaron-3-carbonsäurebromid*,  $C_9H_3O_2Br_3$  (XL.). Farblose Nadeln aus Bzn. F. 144°; ll. in Bzl., zll. in Eg. — *5,7-Dibromcumaron-3-carbonsäure*,  $C_9H_4O_2Br_2$  (analog XL.). Aus vorstehendem Säurebromid mit Natronlauge. Warzenförmige Gebilde aus Eg.

F. 277°; ll. in A. und Ä., zwl. in Eg. — *Methylester*,  $C_{10}H_6O_2Br_2$ . Nadelbüschel aus Methylalkohol. F. 155°. — *Äthylester*,  $C_{11}H_8O_2Br_2$ . Nadeln aus A. F. 106°. 2,2,5,7-Tetrabrom-3-methylencumarane,  $C_9H_4OBr_4$  (XLI.). Aus 3-Dibrommethylencumarane beim Schmelzen oder aus 5,7-Dibrom-3-brommethylencumarane mit Brom. Nadeln aus Bzn. F. 130°; ll. in Bzl. und Ä., zwl. in A. Liefert mit Methylalkohol 2,5,7-Tribrom-2-methoxy-3-methylencumarane,  $C_{10}H_7O_2Br_3$  (XLII.). Nadelchen aus Bzn. F. 115°; ll. in Ä., zwl. in A. — 2,5,7-Tribrom-2-äthoxy-3-methylencumarane,  $C_{11}H_9O_2Br_3$  (analog XLII.). Analog mit Äthylalkohol. Nadelbüschel aus Bzn. F. 140°. — 5,7-Dibrom-3-methylen-2-ketocumarane,  $C_9H_4O_2Br_2$  (XLIII.). Aus dem Tetrabrommethylencumarane durch Behandeln mit Silberacetat und Eg. und darauffolgende Verseifung. Gelbliche gefiederte Krystalle aus Bzn. F. 146°; ll. in Bzl., zwl. in A. (LIEBIGS Ann. 402. 261—331. 30/1. 1914. [28/11. 1913.] Marburg. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

W. Ipatjew, *Katalytische Reaktionen bei hohen Drucken und Temperaturen. Hydrogenisation der Phenole mit ungesättigter Seitenkette.* XXXIII. Mitteilung. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 1829—34. — C. 1914. I. 140.) FRÖBLICH.

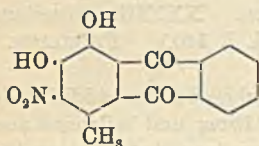
L. Bruner und J. Fischler, *Zur Kenntnis der Katalyse bei der Addition der Halogene.* Es wurde die Additions geschwindigkeit von Brom und teilweise auch von Chlor an Acetyldichlorid u. zimtsaures Äthyl in Ggw. von Katalysatoren bei 25° untersucht. Als Lösungsmittel dienten Kohlenstofftetrachlorid u. Nitrobenzol. Die organische Komponente wurde in solchem Überschuß angewendet, daß die Rk. der Theorie nach monomolekular verlaufen müßte. Als beste Katalysatoren erwiesen sich Chlorjod u. Antimontribromid, die Geschwindigkeit der Rk. war nur in einigen Fällen proportional der Katalysatorkonzentration; bei kleineren Konzentrationen fiel sie im allgemeinen schneller als diese. (Ztschr. f. Elektrochem. 20. 84—88. 1/2. [13/1.] Krakau. Physik. Chem. Inst. der JAGELLONischen Univ.) SACKUR.

Bernhard Flürschein, *Über die basische Funktion des Methoxyls. Bemerkung zur Abhandlung der Herren Kauffmann und Kieser.* Die Mitteilung von KAUFFMANN und KIESER (S. 251), sowie die von STAUDINGER und KON (LIEBIGS Ann. 384. 38; C. 1911. II. 1686) und von BORSCHKE (LIEBIGS Ann. 375. 145; C. 1910. II. 1055) veranlassen den Vf., auf seine früheren Publikationen (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2017; C. 1906. II. 290; Journ. Chem. Soc. London 97. 91; C. 1910. I. 1087) hinweisen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 590. 21/2. [7/2.]) SCHMIDT.

Frank George Pope, *Fluoronderivate. Teil II. Resorcinbenzeine.* (Teil I: Journ. Chem. Soc. London 99. 545; C. 1911. I. 1421.) Um die Widersprüche KEHRMANNs und v. LIEBIGs (Journ. f. prakt. Ch. [2] 85. 241; C. 1912. I. 1313) über das Resorcinbenzein aufzuklären, wurde dieser Stoff nach KEHRMANN dargestellt, wobei als Nebenprod. nur etwas 2,4-Dioxybenzophenon und eine kleine Menge eines roten Farbstoffs erhalten wurden. Das erhaltene Resorcinbenzein ist identisch mit KEHRMANNs 3-Oxy-9-phenylfluoron; seine Fluoronstruktur wird auch durch die Umwandlung in 3,6-Dichlor-9-phenylxanthoniumchlorid (Teil I) durch  $PCl_5$  bewiesen. Hiernach ist KEHRMANNs Auffassung als richtig anzusehen. — 3-Oxy-9-phenylfluoron (Resorcinbenzein), rote Nadeln aus Nitrobenzol, F. 330—331°, ll. in Anilin, Pyridin, wl. in A., bleibt beim Erhitzen mit alkoh.  $NH_3$  oder Eg. unverändert; liefert beim Erhitzen mit konz. KOH oder beim Schmelzen mit Alkali Resorcin und 2,4-Dioxybenzophenon. —  $C_{19}H_{12}O_3 \cdot HCl$ , goldgelbe Nadeln aus alkoh. HCl. —  $Na \cdot C_{19}H_{11}O_3$ , rote Nadeln. —  $Ba(C_{19}H_{11}O_3)_2$ , hellroter Nd. — *Acetylderivat*,  $C_{21}H_{14}O_4$ , aus 5 g Resorcinbenzein und 20 g Acetanhydrid bei 4-stdg. Erhitzen mit

5 g wasserfreiem Natriumacetat, rote Nadeln aus A. — Acetyliert man in Ggw. von Zn-Staub, so entsteht *3,6-Dioxy-9-phenylxanthendiacetat*,  $C_{23}H_{18}O_5$ , farblose Nadeln aus A., F. 175°. — Die B. von *3,6-Dichlor-9-phenylxanthoniumchlorid* aus 5 g Resorcinbenzein in 20 g  $POCl_3$  beim Erwärmen mit 10 g  $PCl_5$  wird durch Umwandlung des Prod. in *3,6-Dianilino-* und *3,6-Di- $\beta$ -naphthylamino-9-phenylxanthenylchlorid* bewiesen. (Journ. Chem. Soc. London 105. 251—60. Januar. East London College.) FRANZ.

O. Fischer und H. Rebsamen, *Eigentümliches Verhalten des 1,4-Chlormethylanthrachinons gegen starke Salpetersäure. Bildung von 1,2-Dioxy-3-nitro-4-methylanthrachinon*. Gelegentlich der Arbeiten O. FISCHERS mit SAPPER und ZIEGLER (Journ. f. prakt. Ch. [2] 83. 201; 86. 289; C. 1911. I. 1135; 1912. II. 1366) über  $\alpha$ -Methylanthracen wurde beobachtet, daß *1,4-Chlormethylanthrachinon* mit starker  $HNO_3$  neben anderen Prodd. einen chlorfreien Nitroxykörper liefert. Die eingehende Unters. dieser Verb. hat ergeben, daß in ihr das *1,2-Dioxy-3-nitro-4-methylanthrachinon* (s. nebenst. Formel) vorliegt. Die Verb. wird erhalten, wenn man das *1,4-Chlormethylanthrachinon* nach und nach mit  $HNO_3$  (D. 1,52) übergießt, die heftige Einw. anfangs durch Kühlen mit W. mäßigt und schließlich die Rk. durch mehrmaliges, kurzes Erwärmen auf 60



bis 70° vervollständigt. Rote Nadeln oder Blätter aus Eg., F. 217—218°; zl. in Ä., A., wl. in k. Eg.; l. in verd. Alkalien mit blauvioletter Farbe bei gelindem Erwärmen oder auf Zusatz von A.; l. in w. Sodalsg. unter B. des Na-Salzes. Die blauen Lsgg. in NaOH oder KOH werden bei längerem Stehen oder beim Erwärmen rotviolett, dann schmutzigrot u. verblassen nach und nach. Die alkoh. Lsg. färbt sich mit  $FeCl_3$  gelbgrün. Löst sich in konz.  $H_2SO_4$  mit roter Farbe, die beim Erwärmen eosinartig wird; auf Zusatz von Borsäure wird die schwefelsaure Lsg. feurigrot mit gelber Fluorescenz. Gibt beim Kochen mit verd.  $HNO_3$  Phthalsäure. — *Na-Salz*. Dunkelblauschwarze Flocken. — *K-Salz*. Dunkelblauviolette Nadeln. — *Ba-Salz*. Lichtblau, wl. — *Diacetylverb.*,  $C_{19}H_{13}O_5N$ . Aus der Dioxyverb., Essigsäureanhydrid und rauchender  $H_2SO_4$ . Gelbe Nadeln aus Bzl. + Lg., F. 188°. Wird in wss. Suspension durch KOH allmählich verseift. — Die Acylierung des Nitrodioxymethylanthrachinons mit Essigsäureanhydrid und Na-Acetat gibt nur sehr wenig an reiner Diacetylverb. Im wesentlichen wird der Körper unter Verharzung und B. von salpetriger S. zers. Der Nitrokörper ist jedenfalls eine sehr labile Verb.; dies ergibt sich auch aus seinem Verhalten gegen Reduktionsmittel. So gibt er beim Kochen mit Eg. und Zinkstaub unter anderem auch eine stickstofffreie Verb.  $C_{15}H_{14}O_4$ , in der vielleicht ein *Tetrahydrodioxymethylanthrachinon* vorliegt. Orangefarbene Krystalle aus Bzl. + PAe., F. ca. 120°; die Lsgg. in Bzl. u. PAe. fluorescieren blau. Löst sich in sehr verd. NaOH zunächst gelb, wird dann rot u. beim Erwärmen rotviolett.  $H_2SO_4$  löst mit gelber Farbe, die beim Erwärmen in Orangefarben und schließlich in Violett übergeht. — *1,2-Dioxyaminomethylanthrachinon*,  $C_{15}H_{11}O_4N$ . Aus dem Nitrodioxymethylanthrachinon in wss. Suspension mittels Zinkstaub und wss. KOH. Dunkelrote Nadeln aus Bzl., F. 285°; l. in konz.  $H_2SO_4$  mit orangeroter Farbe; auf Zusatz von Borsäure wird die Farbe mehr rot mit bläulichem Ablauf. — *3-Nitro-1-oxy-4-methylanthrachinon*,  $C_{19}H_{13}O_5N$ . Aus dem *1,4-Chlormethylanthrachinon* u.  $HNO_3$  (D. 1,52) in Ggw. von wasserfreier Borsäure. Orangegelbe Nadeln aus Eg., F. 182°; l. in Alkalien mit rotvioletter, in konz.  $H_2SO_4$  mit orangeroter Farbe. Die Krystalle werden am Licht mehr rot. Gibt beim Kochen mit verd.  $HNO_3$  Phthalsäure. Bei der Einw. von rauchender  $HNO_3$  (D. 1,52) entsteht das Nitrodioxymethylanthrachinon. — Für die Ableitung der Konstitutions-



auf dem Wasserbade neben einem Isomeren. Fast farblose Tafeln aus Toluol; F. 219° (korr.), ll. in Nitrobenzol und Pyridin, wl. in Eg. und A., l. in h. Bzl. und Toluol, l. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit orangegelber Farbe. — *Isomeres Chlormethylanthrachinon*, C<sub>18</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>Cl. Gelbe Nadeln aus Toluol, F. 170—171°; färbt sich am Licht rot. — *3-ω-Dibrommethyl-2-chloranthrachinon*, C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>Cl·CBr<sub>2</sub>. Aus Chlormethylanthrachinon und Brom im Rohr bei 160—170° oder beim Eintragen von Brom eine auf 165—170° erhitzte Lsg. des Chlormethylanthrachinons in Nitrobenzol. Hexagonale Blättchen aus Toluol, F. 210—211° (korr.), unl. in Ä., Lg., swl. in h. A., wl. in Eg., ll. in w. Bzl. — *2-Chloranthrachinon-3-aldehyd*, C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>Cl·CHO. Beim Erwärmen der Dibromverb. mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und rauchender H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> von 25% Anhydridgehalt auf 130°. Schwach gelbe Nadeln aus Toluol, oder Blättchen aus Eg., F. 237° (korr.); unl. in Ä., Lg., l. in Eg., ll. in sd. Bzl.; färbt konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> schwach gelb. Gibt mit Natriumbisulfid ein in sd. W. l. Salz. — *Phenylhydrazon*, C<sub>21</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>ClN<sub>2</sub>. Roter Nd., F. 265—267°; wl. in h. A., Bzl. oder Eg., all. in Pyridin mit roter Farbe. — *Oxim*, C<sub>15</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>NCl, F. 272° (Zers.), swl. in A., Bzl., Eg., l. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit gelber Farbe, in alkoh. NaOH mit orangeroter Farbe. — *Diphthalyl-4,5,4',5'-dichlor-2,2'-stilben*, C<sub>14</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>Cl·CH:CH·C<sub>14</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>Cl. Aus der Dibromverb. mittels Naturkupfer C in sd. Nitrobenzol. Gelbe Nadeln, schm. oberhalb 440°; unl.; löst sich in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> beim Erwärmen auf ca. 180° mit roter Farbe. — *2-Chloranthrachinon-3-carbonsäure*, C<sub>14</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>Cl·CO<sub>2</sub>H. Aus dem Aldehyd mittels Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> in sd. Eg. F. 276—278°. — *Äthylester*, C<sub>17</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>Cl. Beim Kochen der S. mit A. und konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Schwach gelbe Nadeln aus A., F. 153—154° (korr.), wl. in Ä., Lg., ll. in h. A. — *2-Aminoanthrachinon-3-carbonsäure*, C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>(NH<sub>2</sub>)·CO<sub>2</sub>H. Beim Erhitzen der Carbonsäure mit konz. wss. NH<sub>3</sub> und einer Spur Cu im Rohr auf 160—180°. Bräunlichgelbe Nadeln aus Nitrobenzol, F. 362—363°, unl. in Bzl., Ä.; Lg., A., l. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit braunroter Farbe. — *2-Anilinoanthrachinon-3-carbonsäure*, C<sub>14</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>(NH·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)·CO<sub>2</sub>H. Beim Kochen von Chloranthrachinoncarbonsäure mit Anilin, wasserfreiem K-Acetat und etwas Cu-Acetat. Rote Nadeln aus Pyridin, F. 316—317°; zl. in A., l. in Bzl., Eg. mit roter Farbe; l. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit tiefvioletter Farbe, die beim Erwärmen in Rot umschlägt. Bildet rotviolette Alkalisalze. — *Anthrachinon-2,3-acridon* (III). Man läßt auf die Anilinoverb. in sd. Toluol PCl<sub>5</sub> einwirken u. kocht das erhaltene Säurechlorid mit Nitrobenzol. Gelbrote Nadeln, schm. nicht bis 440°; wl. in sd. Nitrobenzol, sonst unl., l. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit braunroter Farbe. — *2-β-Naphthylaminoanthrachinon-3-carbonsäure*, C<sub>25</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>N. Aus Chloranthrachinoncarbonsäure, β-Naphthylamin, K-Acetat und wenig Cu-Acetat in sd. Amylalkohol. Tiefrote Nadeln aus Pyridin, F. 332° (korr.), unl. in Lg., A., Bzl., wl. in Eg.; l. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit blauvioletter Farbe, die beim Erwärmen in Rot umschlägt. — *Anthrachinon-2,1-naphthacridon*, *Benzo-1,2-phthalyl-6,7-acridon* (IV). Aus der Naphthylaminoanthrachinoncarbonsäure nach dem beim Anthrachinonacridon angegebenen Verf. Gelbstichige, rote Nadeln aus Nitrobenzol, unl. in A., Eg., zl. in Nitrobenzol mit roter Farbe, l. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit roter Farbe. — *1',2-Dianthrachinonylimid-3-carbonsäureäthylester*, C<sub>14</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>·NH·C<sub>14</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. Aus Chloranthrachinoncarbonsäureäthylester, α-Aminoanthrachinon, K-Acetat und Cu-Acetat in sd. Nitrobenzol. Tiefrote Nadeln aus Pyridin oder Nitrobenzol, F. 314° (korr.), swl. in A., Bzl., Eg.; l. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit blauer Farbe, die beim Erwärmen in Braun umschlägt. — *1,2-Anthrachinonyl-2,3-anthracridon*, *Diphthalyl-3,4,6,7-acridon* (V). Beim Erhitzen des eben beschriebenen Esters mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf 150°. Rotbraune Nadeln aus H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; wl. in Nitrobenzol und Pyridin, sonst unl. — *2-Phenoxyanthrachinon-3-carbonsäure*, C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>(O·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)·CO<sub>2</sub>H. Aus 2-Chloranthrachinon-3-carbonsäure, Phenol, K-Acetat und Cu. Fast farblose Nadeln aus Nitrobenzol, F. 270° (korr.), wl. in Bzl., ll. in h. A., h. Eg. u. h. Nitrobenzol; l. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit orangeroter Farbe. — *Anthrachinon-2,3-xan-*



thon, *Phthalyl-2,3-xanthon* (VI.). Beim Erhitzen der obigen Phenoxyverb. mit  $\text{PCl}_5$  und Nitrobenzol. Gelbe Nadeln aus Nitrobenzol, F.  $357^\circ$  (korr.), fast unl. in A., Bzl., Eg., ll. in Nitrobenzol, zwl. in Pyridin; l. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit gelber Farbe. — *2-Chlor-3-benzoylanthrachinon*,  $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2\text{Cl}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ . Man führt die 2-Chloranthrachinon-3-carbonsäure mit  $\text{PCl}_5$  in sd. Bzl. in das Säurechlorid über und läßt auf die Bzl.-Lsg. des Chlorids  $\text{AlCl}_3$  einwirken. Fast farblose Tafeln aus Eg., F.  $199^\circ$  (korr.), swl. in A., l. in Bzl., Eg., Nitrobenzol; gibt mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eine grünstichig gelbe Lsg. — *2-Amino-3-benzoylanthrachinon*,  $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2(\text{NH}_2)\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ . Beim Erhitzen von Chlorbenzoylanthrachinon mit konz., wss.  $\text{NH}_3$  u. Cu im Rohr auf  $190\text{--}200^\circ$ . Goldglänzende, quadratische Tafeln aus Pyridin, F.  $331^\circ$  (korr.); wl. in A., Bzl., zl. in Nitrobenzol und Pyridin mit hellgelber Farbe, l. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit schwach gelber Farbe. — *N-p-Toluolsulfosäurederivat*. Aus Chlorbenzoylanthrachinon und Toluolsulfamid. Gelbe Nadeln aus Bzl., F.  $240^\circ$ , gibt mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  das Aminobenzoylanthrachinon. — *Anthrachinon-2,3-fluorenon*, *Phthalyl-2,3-fluorenon* (VII.). Man diazotiert das 2-Amino-3-benzoylanthrachinon in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit  $\text{NaNO}_2$  und erwärmt die Lsg. mit dem ausgeschiedenen Diazoniumsalz unter Zusatz von etwas Cu auf dem Wasserbade. Schwach rotgelbe Nadeln aus Nitrobenzol, F.  $365^\circ$  (korr.), zl. in Nitrobenzol und Pyridin mit gelber Farbe; sonst fast unl., l. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit tieferer Farbe. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 553 bis 568. 21/2. [7/2.] Berlin, Techn. Inst. d. Univ.)

SCHMIDT.

**Em. Bourquelot und M. Bridel**, *I. Enzymatische Gleichgewichte. — II. Verteilung und Verdrängung in einer Glucose und zwei glucosidbildende Enzyme enthaltenden alkoholischen Flüssigkeit*. (Vgl. S. 886.) Frühere Unterss. haben ergeben, daß bei der getrennten Einw. von  $\alpha$ -Glucosidase und Emulsin auf eine Lsg. von 1 g Glucose in einem Gemisch von 20 g A. und W. ad 100 cem das Gleichgewicht erreicht ist, wenn im ersteren Falle 0,326 g, im letzteren Falle 0,2339 g Glucose in Rk. getreten sind, wenn also das Verhältnis zwischen gebundener u. nicht in Rk. getretener Glucose =  $32,6/67,4$ , bezw.  $23,39/76,61$  ist. Unterwirft man jedoch die obige Glucoselsg. gleichzeitig der Einw. der beiden genannten Enzyme, so beobachtet man, daß in dem Augenblick, wo das Gleichgewicht für die beiden Enzyme in einer Fl. von bestimmtem Alkoholgehalt erreicht ist, die Menge an nicht in Rk. getretener Glucose gleich der angewandten Glucosemenge ist, dividiert durch die Summe der beiden Verhältnisse plus 1. Das Endresultat wird nicht geändert, wenn man das zweite Enzym erst dann zusetzt, wenn das Gleichgewicht für das erste Enzym bereits erreicht ist. In diesem Falle wird das zweite Enzym zuerst auf die frei gebliebene Glucose einwirken. Hierdurch wird das Gleichgewicht gestört, eine gewisse Menge des zuerst vorhanden gewesenen Glucosids durch das erste Enzym hydrolysiert und so fort bis zu dem Augenblick, wo die übrig gebliebene Glucosemenge dem Gleichgewicht der beiden Rkk. entspricht. Der Vorgang erscheint so als eine Verdrängung eines Teiles der Glucose aus dem vorher gebildeten Glucosid zur Verwendung für das zweite Enzym. (C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 370—73. [2/2.\*].)

DÜSTERBEHN.

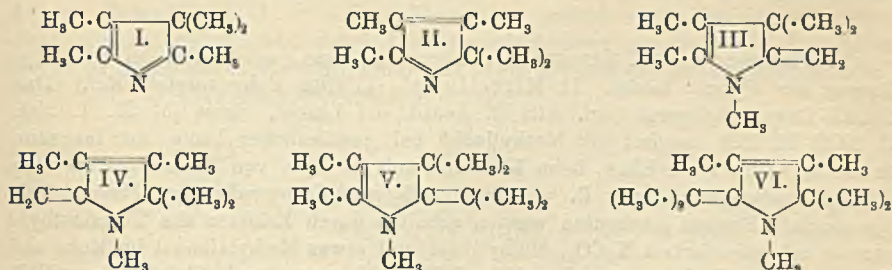
**Emil Fischer**, *Identität des Galaktits und des  $\alpha$ -Äthylgalaktosids*. Der von H. RITTHAUSEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29. 896; C. 96. I. 992) aus Lupinen erhaltene, unter dem Namen Galaktit beschriebene Stoff gab bei der Hydrolyse Galaktose und Äthylalkohol. Die Elementaranalyse der aus A. unter Zusatz von wenig Ä. umkrystallisierten Verb. stimmt besser auf die Formel des Äthylgalaktosids,  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_6$ , als auf die von RITTHAUSEN angegebene Formel  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_7$ . Auch ist der Galaktit entgegen der Angabe von RITTHAUSEN nicht optisch inaktiv, sondern stark rechtsdrehend;  $[\alpha]_D^{19}$  der Lsg. von 1,7972 g in W. =  $+186,2^\circ$ . Die

Verb. beginnt bei 138° zu sintern und schm. bei 141° (korr.); der Geschmack ist süßlich bitter. Diese Eigenschaften sind außerordentlich ähnlich den Eigenschaften des synthetischen  $\alpha$ -Äthylgalaktosids, so daß *Galaktit als mit  $\alpha$ -Äthylgalaktosid identisch* zu bezeichnen ist. Die etwas abweichenden Angaben über das synthetische  $\alpha$ -Äthylgalaktosid (E. FISCHER, BEENSCH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 2481; C. 94. II. 759) erklären sich daraus, daß dieses noch etwas von der gleichzeitig gebildeten  $\beta$ -Form beigemischt enthielt, welche durch Krystallisation nicht zu entfernen war. — Das Äthylgalaktosid dürfte in den Lupinen nicht fertig gebildet, sondern erst im Laufe der Verarbeitung aus A. und Galaktose gebildet worden sein. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 456—59. 21/2. [29/1.] Chem. Inst. Univ. Berlin.)  
BLOCH.

**Archibald Vivian Hill**, *Die Verbindungen von Hämoglobin mit Sauerstoff und mit Kohlenstoffmonoxyd. I.* (Vgl. Journ. of Physiol. 44. 275; C. 1912. II. 1284.) Die Dissoziationskurven des *Oxyhämoglobins* in Ggw. von Salzen und Kohlendioxyd lassen sich berechnen unter der Annahme, daß diese Körper aggregierend auf die Hämoglobinmoleküle wirken im Sinne des Schemas:  $Hb_n + nO_2 \rightleftharpoons Hb_n(O_2)_n$ . Bezeichnet  $y$  die prozentuale Sättigung des Hämoglobins mit  $O_2$ ,  $x$  die Tension des letzteren in der Lsg.,  $k$  die Gleichgewichtskonstante, und  $n$  eine ganze Zahl  $> 1$ , so ist die Formel für die Dissoziationskurve:  $y = 100 \frac{kx^n}{1 + kx^n}$ . Die beobachteten Abweichungen bzgl. der  $CO-O_2$ -Dissoziationskurven lassen sich durch die Aggregationshypothese befriedigend erklären, wenn man über die Gleichgewichtsverhältnisse der einzelnen Rkk. folgende Voraussetzungen macht: Die halbgesättigten Moleküle  $Hb_2O_2$  und  $Hb_2CO$  sind sehr instabil und gehen spontan entweder in  $Hb_2 + Hb_2(O_2)_2$  oder  $Hb_2(CO)_2$  und  $Hb_2(CO)(O_2)$  über, und sie verbinden sich bedeutend leichter mit CO als mit  $O_2$ . Die erstere Annahme ist plausibel nach folgender Erklärung:  $Hb_2$  ist  $Hb-Hb$ , während  $Hb_2O_2$  konstituiert ist  $>Hb, Hb-O_2$  mit 2 freien Bindungen, welche sich mit  $O_2$  zu  $O_2-Hb, Hb-O_2$  zu vereinigen streben. Sind diese Voraussetzungen richtig, so muß, da CO sich leichter mit  $Hb_2O_2$  als mit  $Hb_2$  vereinigt, Hämoglobin in Ggw. einer kleinen Menge  $O_2$  mehr CO aufnehmen, als in völliger Abwesenheit von  $O_2$  unter sonst gleicher Tension. (Biochem. Journ. 7. 471—80. Okt. [16/8.] 1913. Physiol. Lab. Cambridge.)  
FRANCK.

**Joseph Barcroft**, *Die Verbindungen von Hämoglobin mit Sauerstoff und mit Kohlenmonoxyd. II.* (Vgl. vorsteh. Ref.) Vf. untersuchte die *Dissoziationskurven der Verb. von Hämoglobin mit  $O_2$  und CO* im menschlichen Blut als experimentellen Beweis der von HILL aufgestellten theoretischen Formel. Er erhielt gut übereinstimmende Werte, die abhängig sind von folgenden Voraussetzungen: Die Rk. zwischen Hämoglobin und O ist reversibel:  $Hb_n + nO_2 \rightleftharpoons Hb_nO_{2n}$ .  $n$  ist die durchschnittliche Zahl der aggregierten Moleküle und hängt von der Natur u. der Konzentration der in Lsg. befindlichen Elektrolyte ab. Der Einfluß von SS. beruht auf einer Änderung der Gleichgewichtskonstante der Rk., ohne jedoch den Aggregationsgrad der Moleküle zu verändern. Die Reaktionsgleichung drückt nicht den Abbau oder die Neubildung der Aggregate aus. Die ungesättigten Oxydationsstufen zerfallen in Hämoglobin u. gesättigte Oxyde. Die Werte für die Rk. von CO und  $O_2$  führen zu der analogen Annahme von Carboxyhämoglobin. Soweit die nach HILLS Formel erhaltenen Kurven von denen der DOUGLAS-, HALDANE- und HALDANESCHEN Formel (Journ. of Physiol. 44. 275; C. 1912. II. 1284) abweichen, sprechen sie zugunsten der erstoren. (Biochem. Journ. 7. 481 bis 491. Okt. [16/8.] 1913. Physiol. Lab. Cambridge.)  
FRANCK.

G. Plancher und C. Ravenna, *Über die Basen, welche sich bei der Alkylierung der Pyrrole bilden.* Bei der Einw. von Methyljodid im Rohr bei höheren Temp. in Ggw. von Methylalkohol nimmt das Pyrrol nacheinander 5, 6 u. 8 Methylgruppen auf unter B. von C-Methylderivaten des Pyrrolens, bezw. des Methylenpyrrolins. Es entstehen so Basen  $C_9H_{16}N$ ,  $C_{10}H_{17}N$  und  $C_{12}H_{21}N$ , denen die Formeln I. oder II., III. oder IV. und V. oder VI. zuerteilt wurden.



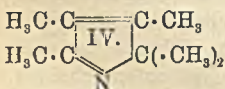
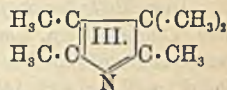
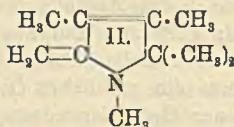
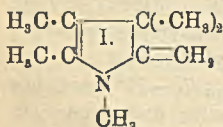
Falls die Verteilung der Methylgruppen bei der dritten Base die in der Formel angenommene ist, mußte sich diese Verb. durch Methylieren von 2,5-Dimethylpyrrol oder von 2,4,5-Trimethylpyrrol oder auch von 2-Methyl-5-isopropylpyrrol gewinnen lassen. Der scharfe Nachweis ist allerdings nicht gelungen, da sich die so erhaltenen Verbb. nicht einwandfrei identifizieren ließen, weil bei den Rkk. Gemenge von homologen Basen entstanden, die nur unvollkommen in die einzelnen Bestandteile getrennt werden konnten.

Das *Methylisopropylpyrrol*, nach der Methode von TIEMANN u. SEMMLER (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 434; C. 97. I. 706) aus  $\alpha, \alpha'$ -Dimethylacetylaceton dargestellt, besaß den Kp.<sub>20</sub> 89–90°. Beim Erhitzen mit Methylalkohol u. Methyljodid im Rohr auf 140° resultierte ein gelbliches Öl vom Kp.<sub>16</sub> 70–75°, welches offenbar ein Gemisch verschiedener Methylierungsstufen darstellte und daher von neuem derselben Behandlung bei 100° unterworfen wurde. Das aus dem Reaktionsprod. gewonnene Chloraurat,  $C_{12}H_{21}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$ , bildete hellgelbe Nadeln oder Blättchen aus absol. A. u. schm. nicht ganz scharf bei 86–87°. Offenbar ist auch dieses Prod. noch nicht ganz frei von niederen Homologen. Um zu entscheiden, ob es mit dem Präparat von ANDERLINI vom F. 99,5–100,5° (vgl. Gazz. chim. ital. 20. 62) identisch sei, wurde dieses neu dargestellt und neuerdings mit dem F. 99 bis 100° erhalten. Aber auch diese Verb. ist wahrscheinlich nicht ganz rein gewesen, so daß eine bestimmte Entscheidung darüber, ob beide Präparate identisch sind oder nicht, nicht zu erzielen war, zumal da auch die Mischprobe versagte, da es sich im Falle der Chloraurate nicht um reine FF., sondern um Zersetzungsprodukte handelte. Das aus Methylisopropylpyrrol erhaltene Prod. ist ein Gemisch der beiden Basen  $C_{11}H_{19}N$  und  $C_{12}H_{21}N$ , das bei einer Darst. erhaltene Chloraurat schm. bei 100° u. gab bei der Analyse Werte, die in der Mitte zwischen  $C_{11}H_{19}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$  u.  $C_{12}H_{21}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$  lagen. Ein anderes Präparat schm. bei 95° u. gab ziemlich auf ein Derivat der Verb.  $C_{12}H_{21}N$  stimmende Zahlen. Demgemäß scheint die aus Methylisopropylpyrrol entstehende Verb. die reinere zu sein. Nimmt man die Identität beider obengenannten Verbb. als erwiesen an, so ist damit die Stellung eines Methyls und die der Isopropylgruppe im Pyrrolring festgelegt.

Die Stellung der anderen Methylgruppen würde sich durch die Darst. der Verb. aus dem 2,4,5-Trimethylpyrrol von KORSCHUN (vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Romo [5] 14. 392; C. 1905. I. 1498), sowie aus  $\alpha, \alpha'$ -Dimethylpyrrol ergeben. In der Tat wurde durch Erhitzen der ersteren Verb. mit Methyljodid, Methylalkohol und calciniertem Kaliumcarbonat im Rohr auf 140° ein offenbar mit dem *Tetramethyl-*

*methylen-N-methylpyrrolin* von CIAMICIÁN u. ANDERLINI identisches Prod.  $C_{10}H_{17}N$  (*Chloraurat*,  $C_{10}H_{17}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$ , gelbe Nadeln aus A., F. 100°) erhalten, u. ebenso entstand aus dem Dimethylpyrrol bei derselben Behandlung ein Prod., in welchem sich die Base  $C_9H_{15}N$  (*Pikrat* vom F. 168°) nachweisen ließ. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22. II. 703—7. 21/12. 1913. Bologna. Chem. Landw. Lab. und Parma. Allg. Chem. Lab.) CZENSNY.

G. Plancher und T. Zambonini, *Über die Basen, welche sich bei der Alkylierung der Pyrrole bilden*. II. Mitteilung. (I. Mitt. siehe vorsteh. Ref.) Das 2,3,4,5-Tetramethylpyrrol (vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 21. I. 599; C. 1912. II. 259) reagiert mit Methyljodid bei gewöhnlicher Temp. nur langsam. Schneller verläuft die Einw. beim Kochen damit in Ggw. von Kaliumhydrat- oder 10%ig. -carbonatlg. unter B. von *Pentamethylmethylenpyrrolin* und *Pentamethylpyrrolenin*. Bessere Ausbeuten werden erhalten durch Erhitzen des Tetramethylpyrrols mit calciniertem  $K_2CO_3$ , Methyljodid und etwas Methylalkohol im Rohr auf 110°. Aus der Fraktion vom Kp. 183—200° erhält man durch Einleiten von HCl in die Ä.-Lsg. das *Chlorhydrat des Pentamethylmethylenpyrrolins* als schneeweiße, sich rasch rosa färbende, äußerst zerfließliche M. vom F. ca. 125°, beim Erhitzen auf 200° erfolgt Zers. Das entsprechende *Pikrat*,  $C_{10}H_{17}N \cdot C_6H_5O_7N_3$ , bildet orangefarbene Krystalle aus A., F. 143°. *Chloraurat*,  $C_{10}H_{17}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$ , Schuppen aus HCl-haltigem W., F. 101—102°, zers. sich bei ca. 220°. Die freie Base, *Pentamethylmethylenpyrrolin*,  $C_{10}H_{17}N$  (I. oder II.), hat einen süßlichen, schwach geraniumartigen Geruch.



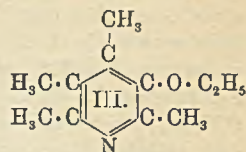
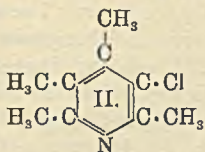
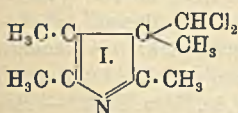
Die Mutterlaugen des Chlorhydrats enthalten das *Pentamethylpyrrolenin*,  $C_9H_{15}N$  (III. oder IV.), Kp.<sub>76</sub> 70 bis 90°, *Pikrat*,  $C_9H_{15}N \cdot C_6H_5O_7N_3$ , hellgelb, F. 168—169°, wl. in k. A. Die freie Base hat einen angenehmen, erfrischenden Geruch, der zwischen dem des Menthols u. des Camphers die Mitte hält.

Bei Einw. von *Halogenmagnesiumverb.* auf Tetramethylpyrrol nach der Methode von ODDO (vgl. Gazz. chim. ital. 41. I. 229; C. 1911. I. 1352) entsteht nur *Pentamethylpyrrolenin*, Kp.<sub>75</sub> 88—90°, Kp. 160—162°. Die Eigenschaften und das Verhalten der beiden Basen stehen mit den analog gebauten Indolderivaten in engem Zusammenhang, wie auch noch klarer aus dem Verhalten des Tetramethylpyrrols gegen Chloroform hervorgeht (s. folg. Ref.), so daß der Schluß gerechtfertigt ist, sie als Derivate des Pyrrols, nicht des Pyridins zu betrachten. — Im Gegensatz dazu lassen sich die am Stickstoff methylierten Ester der Pyrrolcarbonsäuren nicht erschöpfend im Kern methylieren. So werden bei der Methylierung des 1-Äthyl-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäureesters, sowie bei der des 1,3,5-Trimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäureesters von KNORR (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 18. 303) die Carboxylgruppen nicht abgespalten, sondern nur verseift; während der Ester von KORSCHUN (vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 14. I. 392; C. 1905. I. 1498), sowie die übrigen Carbonsäureester der sekundären Pyrrole sekundäres Tetramethylpyrrol liefern. Auch das tertiäre 1,2,5-Trimethylpyrrol wird durch 15-stdg. Erhitzen mit Natriummethylat auf 260° nicht verändert. Demnach scheint für das Eintreten der Rk. das Vorhandensein des freien Imidwasserstoffs Bedingung zu sein, eine Be-

dingung, die auch für die Rk. mit Halogenmagnesiumalkylen gilt. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22. II. 708—12. 21/12. 1913. Parma. Allg. Chem. Lab. d. Univ.)

CZENSNY.

G. Plancher und T. Zambonini, *Einwirkung von Chloroform auf Tetramethylpyrrol*. III. Mitteilung. (II. Mitt. s. vorsteh. Ref.) Analog wie die Einw. von Chlf. auf 2,5-Dimethylpyrrol (vgl. dazu PLANCHER und PONTI, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 18. II. 469; C. 1910. I. 654) verläuft auch diejenige auf Tetramethylpyrrol. Es entsteht dabei *Dichloromethyltetramethylpyrrolenin* (I.), welches weiterhin durch Einw. von Natriumäthylat in *Oxäthyltetramethylpyridin* (III.), durch verd. A. in *Chlortetramethylpyridin* (II.) übergeht.



Experimenteller Teil. *Dichloromethyltetramethylpyrrolenin*,  $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{NCl}_2$  (I.), durch allmähliches Zufügen von KOH in verd. A. zu einer Lsg. von Tetramethylpyrrol u. Chlf. in absol. A. u. darauffolgendes 1-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade. Farblose Krystalle aus PAe., F. 86—87°; riecht angenehm, aber schwach nach Menthol; bleibt in festem, trockenem Zustande farblos. Mit salpetriger S. entsteht eine in gelblichen Schuppen krystallisierende Verb. vom F. ca. 155°. Das *Pikrat* ist orangegelb, unl. in A., schm. bei ca. 189° und ist schwierig zu reinigen. Bei der Einw. von Chlf. auf Tetramethylpyrrol entstehen noch geringe Mengen anderer Basen, die aber nicht weiter untersucht wurden. — Bei 3—4-stdg. Erwärmen von Dichloromethyltetramethylpyrrolenin mit 10%<sub>10</sub>ig. Na-Äthylat im Rohr auf 120—160° entsteht *Oxäthyltetramethylpyridin*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{ON}$  (III.), die freie Base riecht chinaldinartig, aber etwas stechend. *Pikrat*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{ON}\cdot\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$ , Nadeln aus sd. A., F. 124°. — Durch Einw. von verd. A. auf das obige Dichlorprod. entsteht *Chlortetramethylpyridin*,  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{NCl}$  (II.), riecht chinolinartig. — *Pikrat*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_7\text{N}_4\text{Cl}$ , gelbe Schuppen aus absol. A., F. 152°. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22. II. 712—16. 21/12. 1913. Parma. Allg. Chem. Lab. d. Univ.)

CZENSNY.

Paul Sabatier und M. Murat, *Katalytische Darstellung des Decahydrochinolins und Decahydrochinaldins*. Durch Überleiten von mit Chinolindämpfen beladenem H über sehr aktives Ni bei 130—140° erhält man *Decahydrochinolin*, Kp. 204—207°, F. oberhalb 40°, D.<sup>20</sup> 0,961, in einer Ausbeute von ca. 65%. Farblose, widerlich riechende, stark alkal. Fl.; *Pikrat*, F. 149°. — In analoger Weise erhält man aus Chinaldin bei 180° in ausgezeichnete Ausbeute *Decahydrochinaldin*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{N}$ , farblose, widerlich riechende Fl., Kp.<sub>752</sub> 216°, D.<sup>0</sup> 0,9489, D.<sup>20</sup> 0,9308,  $n_D = 1,497$ , Mol.-Refr. 47,9, ber. 47,8, l. in W., A., Ä., bläut energisch Lackmus, raucht an der Luft,  $\text{CO}_2$  aus der Luft fixierend unter B. eines festen Carbonats. Das Chlorhydrat bildet ein weißes, sehr zerfließliches Krystallpulver, F. 284° unter Zers., das Chlorplatinat braune, sehr zerfließliche Krystalle, das saure Oxalat farblose, zerfließliche Nadeln, das Dichromat grünlichgelbe Krystalle, das *Pikrat* gelbe Blättchen, F. 134°. Jodmethylat, Krystalle, F. 230°. Phenylharnstoff,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NC}_{10}\text{H}_{18}$ , weißes Krystallpulver, F. 148°. (C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 309—11. [2/2.\*])

DÜSTERBEHN.

H. Kiliani, *Über Digitoxin und Gitalin*. (Vgl. KRAFT, Arch. d. Pharm. 250. 118; C. 1912. I. 1576.) Nach einigen vergeblichen Vers., ein einfacheres Verf. zur Überführung von Gitalin in Anhydrogitalin ausfindig zu machen, gelang es

dem Vf., *Gitalin*, *Anhydrogitalin* und *Digitoxin* in folgender Weise zu trennen. Löst man das Prod. in einem Gemisch von gleichen Vol. Chlf. und  $\text{CH}_3\text{OH}$  und versetzt diese Lsg. mit dem gleichen Vol. Ä., so bleibt Gitalin gel., während Anhydrogitalin u. Digitoxin auskrystallisieren. Die beiden letzteren Verb. lassen sich leicht durch Chlf. trennen, in welchem Digitoxin (und Gitalin) in der Kälte l., Anhydrogitalin aber fast unl. ist. Mit Hilfe dieser Methode konnte festgestellt werden, daß das Digitoxin-MERCK aus den Jahren 1911 und 1912 zu mindestens 90% aus reinem Digitoxin besteht. Auf diese Löslichkeitsverhältnisse gründet Vf. einen *Entwurf einer Digitalisanalyse*.

Durch 15 Minuten langes Erhitzen von Digitoxin mit der 10-fachen Menge eines Gemisches aus 100 cem 50%ig. A. und 1 cem HCl, D. 1,19, im sd. Wasserbade wurde die Ausbeute an reinem *Digitoxigenin* gegenüber der älteren Arbeitsweise von 30—33% auf 41—42% erhöht, dagegen gelang es nicht, das andere Spaltungsprod., die *Digitoxose*, in krystallinische Form zu bringen. Die Digitoxose,  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_4$ , erwies sich als äußerst empfindlich gegen h., 0,5%ig., wss. HCl. — Bei den üblichen Pentoserkk. zeigte die Digitoxose folgendes Verhalten. Die Orcinprobe ergab bei der Digitoxose bei genügend starker Verdünnung eine violettrote, grünstichige, bei der Arabinose eine blaugrüne Färbung; die Amylalkohollsg. des Digitoxoseprod. ließ im Rot keinen einzigen Absorptionsstreifen erkennen. Die BIALSche Probe ist, wenn sie allein angestellt wird, nicht eindeutig. Nach der Methode von GÜNTHER, CHALMOT und TOLLENS liefert die Digitoxose kein Furol, wohl aber gibt das Destillat mit Phloroglucin und HCl Gelbfärbung und einen Absorptionsstreifen im Grün, genau so, als ob Methylfurol zugegen wäre. Die Phloroglucinprobe endlich gibt ohne Dest. bei der Digitoxose sofort Gelbfärbung, beim schwachen Erwärmen Gelbrotfärbung, nach  $\frac{1}{2}$  Stde. aber keinen Nd. (Unterschied gegenüber Arabinose). Wird hierauf die gelbrote Lsg. mit dem gleichen Vol. W. verd., so entsteht eine schwache, gelbe, häutige Ausscheidung, und die gelbe Lsg. zeigt ein breites Absorptionsband im Grün, gerade als ob Methylfurol vorläge. Die Digitoxose dürfte jedoch kein Methylfurol liefern.

Zur näheren Charakterisierung der *Digitoxonsäure* eignet sich das Brucinsalz,  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot \text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ , stark glänzende, kurze, derbe Säulen aus A. + Ä., F. 124°, ll. in W., etwas schwerer in absol. A., swl. in Ä. — Weniger geeignet ist das Chininsalz, da sich das Digitoxonsäurelacton nur unvollständig mit der berechneten Menge Chinin vereinigt. Zu Warzen vereinigte derbe Sädeln oder dünne Säulen aus 85%ig. Holzgeist + Ä., F. 164°, ll. in 85%ig. Holzgeist, swl. in fester Form in k. W., aber durch Umsetzung des K-Salzes mit Chininchlorhydrat nicht darstellbar. — Das Kupfersalz ist ein grüner Sirup.

Das in der oben angegebenen Weise gereinigte MERCKsche Digitoxin der Jahre 1911 und 1912 krystallisierte auch aus 95%ig. A. wasserfrei. Es muß also zwei Arten von Digitoxin geben, von denen das eine Krystallwasser aufzunehmen vermag, das andere aber nicht. — Zur Eiseu-Schwefelsäurerk. sollte immer nur so wenig Glucosid oder „Genin“ genommen werden, daß die gebildete Lsg. auch bei längerem Stehen noch durchsichtig bleibt. Schöner und sicherer sind diese Rkk. bei den „Geninen“, als bei den Glucosiden selbst. Digitoxigenin ruff hierbei eine rote, Anhydrogitaligenin und *Digitaligenin* eine goldgelbe, dann rot und endlich rotviolett werdende Färbung hervor. Im Wellenlängenspektroskop zeigen bei dieser Rk. die Lsgg. von Digitaligenin ein sehr breites Absorptionsband von Gelb bis Blau (von 595 bis etwa 475); das ganze Grün ist verdeckt. Das Anhydrogitaligenin gibt ein etwas schmäleres Band von 540—520, einige Minuten später auch von 390—540; das Grün von 520—500 schimmert deutlich durch. Das Digitoxigenin (aus MERCKschem Digitoxin von 1911/12) zeigt ein schwaches Band im Gelb bei 390—570; das übrige Gelb und Grün ist schwach beschattet, ferner sind schwache

Andeutungen eines Streifens im Rot von 650—640 vorhanden. Das aus  $\beta$ -Digitoxin-KILLIANI und MERCK'schem Digitoxin von 1894/95 dargestellte Digitoxigenin verhielt sich ebenso.

Zum Schluß beschäftigt sich Vf. mit einigen Publikationen von FOCKE und ROBERT und teilt dann mit, daß nach den Beobachtungen von BOEHM im Jahre 1895 das krystallisierte Digitoxigenin in Mengen von 0,5—0,7 mg bei Fröschen nach 1 Stde. 25 Min. die gleichen Krämpfe hervorruft, wie sie von PERIER für das SCHMIEDEBERG'sche Toxiresin beschrieben werden. Die Herzwirkg. des Ausgangsprod. besitzt das Digitoxigenin nicht mehr. (Arch. d. Pharm. 251. 562—87. 28/1. Freiburg i. B. Med. Abt. d. Univ.-Lab.) DÜSTERBEHN.

K. Spiro, *Zu den Bemerkungen von H. Pechstein über die Salzfüllung der Kolloide.* H. PECHSTEIN (S. 268) verkennt bei seiner Kritik der Angaben des Vfs. (Biochem. Ztschr. 56. 11; C. 1913. II. 1881), daß es dem Vf. gar nicht auf die von PECHSTEIN vermißten exakten Messungen ankam, sondern lediglich auf das Studium der Salzfüllung der Eiweißkörper, wie sie bei Fraktionierung oder Darst. von Eiweißkörpern angewandt wird, also auf mehr praktische Fragen. (Biochem. Ztschr. 59. 337—38. 30/1. 1914. [15/12. 1913.] Straßburg i. E. Physiolog.-chem. Inst.) RIESSER.

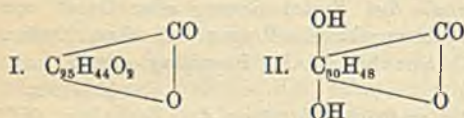
P. A. Levene und C. J. West, *Die gesättigte Fettsäure des Kephaling.* Vf. konnten die Angaben von PARNAS (Biochem. Ztschr. 56. 17; C. 1913. II. 1882), daß im *Kephalin* nur eine gesättigte Fettsäure enthalten sei, nämlich *Stearinsäure*, bestätigen. Sie erhielten sie in Form ihres Methylesters vom F. 37—38° bei der Hydrolyse des gereinigten Kephaling mit methylalkoh.  $H_2SO_4$ . Die isolierte S. zeigte den richtigen F. Es gelang die Trennung der ungesättigten SS. von der Stearinsäure durch die verschiedene Löslichkeit der Äthylester. Die gesättigte S. fällt bei 0° aus der alkoh. Lsg. aus, während die ungesättigten noch in Lsg. bleiben. Diese Trennung ist wohl nicht quantitativ, aber ausreichend genau. Die Resultate der Säurehydrolyse wurden mit denen durch  $Ba(OH)_2$ -Lsg. verglichen u. ergaben Übereinstimmung. (Journ. of Biol. Chem. 16. 419—22. Dez. [22/10.] 1913. ROCKEFELLER Inst. for Medical Research. New-York.) FRANCK.

## Physiologische Chemie.

O. Tunmann, *Bemerkungen über das Vorkommen von Krystallen in Sarsaparillen und über die Veracrussarsaparille.* Veracruz-, Jamaica- und vereinzelt auch Hondurasarsaparillen enthalten außer den längst bekannten Raphidenbündeln auch noch *Einzelkrystalle*, und zwar im Zentralparenchym des Gefäßbündels. Sie sind im Mittel 10—15  $\mu$  groß (selten bis zu 25  $\mu$ ) u. gehören dem tetragonalen u. dem monosymmetrischen System an. Besonders häufig sind Krystalle mit Pyramiden- u. Prismenflächen (Abbildungen s. Original). Zur Auffindung der Krystalle eignen sich am besten Längsschnitte, die ohne Anwendung von Wärme mit Chloralhydrat, KOH oder sehr verd.  $H_2SO_4$  aufgehellt wurden. Sie wurden durch verschiedene Rkk. als Calciumoxalat identifiziert. Vf. macht genaue Angaben über den mkr. Befund von 3 Sorten echter Veracrussarsaparille. Dieserhalb sei auf das Original verwiesen. (Pharm. Zentralhalle 55. 143—46. 12/2. Bern.) GRIMME.

A. W. van der Haar, *Untersuchungen in der Familie der Araliaceae, speziell über die Glucoside und Oxydasen aus den Blättern von Polyscias nodosa Forst und Hedera Helix L.* I. Blätter von *Polyscias nodosa*. Die Wachsbeleidung der Blätter besteht aus dem Myricylester einer Fettsäure. Die Blätter enthalten wenig

Gerbstoffe und keine Alkaloide. Durch Extraktion mit 50%ig. A. wurde das *Polysciassaponin* gewonnen. Es wird durch n-Bleiacetat niedergeschlagen; das reine Saponin wird erst auf Zusatz von basischem Pb-Acetat und  $\text{NH}_3$  niedergeschlagen. Die Abscheidung des Saponins erfolgt am besten nach der BOORSMA'schen Methylalkoholmethode. Das Saponin besteht aus 4 Homologen:  $\text{C}_{25}\text{H}_{44}\text{O}_{10}$  u.  $\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{O}_{10}$  der KOBERTSchen Reihe ( $\text{C}_n\text{H}_{2n-8}\text{O}_{10}$ ) angehörend; die beiden äußersten Homologen sind:  $\text{C}_{25}\text{H}_{44}\text{O}_{10} = \text{C}_{25}\text{H}_{36}\text{O}_8(\text{OH})_7 = \text{Polyscias-}\Delta\text{-saponin}$  u.  $\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{O}_{10} = \text{C}_{22}\text{H}_{29}\text{O}_8(\text{OH})_7 = \text{Polyscias-}\alpha\text{-saponin}$ . Die Schäumungsgrenze der Saponine ist 1:40000. Mit k. konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bildet das Saponin Krystalle, F. 230—234°. In der Kalischmelze wurden nachgewiesen: eine Substanz vom F. 150—152°, Essigsäure, Ameisensäure und Buttersäure. Mit rauchender  $\text{HNO}_3$  erhält man Pikrinsäure u. Benzoessäure. Das Saponin verhält sich wie Saponinsäuren, es wird in der Wärme leichter ausgesalzen. — Das *Polysciassaponin* (vgl. Arch. d. Pharm. 250. 424; C. 1912. II. 1283) hat die Zus. I.; sublimiert bei 300° unter 60 mm Druck. — Die Blätter enthalten *Glucose* und *Fructose*; von Enzymen enthalten sie *Peroxydase*, *Katalase*, *Amylase*, *Invertase* und *Emulsin*. Mandel-



Das *Polysciaspektin* (Absonderung nach TSCHIRCH'S Methode) enthält  $\pm 2\%$  Pentosane. — Das Blattpulver enthält 11,57% W. und 10,1% Asche (Fe, Al, Mg, Ca, K, Na,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_4$ , Cl,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SiO}_2$ ). Toxizität des Saponins für Fische: 1:1000 bis 1:10000. Die hämolytische Kraft nimmt bei den Saponinen mit steigender Homologie ab; sie ging (bei Benutzung von frischem Blut) nicht weiter als 1:1000. Durch Behandlung während 15 Min. mit  $\text{H}_2\text{S}$  geht die hämolytische Kraft verloren; die Toxizität des Saponins geht nicht so schnell zugrunde.

II. Blätter von *Hedera Helix*. In den Blättern kommen wl.  $\Delta$ -Glucoside, amorphe, in W. unl.  $\gamma$ -Glucoside, krystallinische, in W. unl.  $\beta$ -Glucoside und das  $\alpha$ -Hederin (vgl. l. c.) vor. Das  $\alpha$ -Hederagenin hat die Zus. II.; es bildet krystallisierende Na- und K-Verbb.; sublimiert bei hoher Temp.; hat viel Verwandtschaft mit kryst. Polysciassapogenin; wird durch Zn-Staubdest. im H-Strome zerlegt in Terpene, von welchen das eine =  $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$  (*Sesquiterpen*) mit Wasserdampf flüchtig ist, und von welchen das andere auch ein KW-stoff ist. Das Sesquiterpen addiert Br;  $n_D^{19,25} = 1,5303$ . Das andere Terpen gibt ein festes Bromadditionsprod.; es gibt die LIEBERMANSche Cholesterinreaktion; zeigt Fluorescenz;  $n_D^{24,5} = 1,55$ . — Die  $\beta$ - und  $\alpha$ -Glucoside spalten sich durch Inversion in Arabinose, Methylalkohol und Hederagenin. (Pharmaceutisch Weekblad 50. 1350—59. 29/11. 1381—93. 6/12. 1413—27. 13/12. 1913; Arch. d. Pharm. 251. 632—40. 28/1. 641—66. 19/2.) SCHÖNFELD.

E. K. Marshall jr. und L. G. Bowntree, *Die Einwirkung von Radiumemanation auf Lipase*. Vf. untersuchte die Beeinflussung der Wirksamkeit der Lipase der Schweineleber und der Castorölböhen durch Radiumemanation. Eine Steigerung der Wirksamkeit des Ferments konnte nicht beobachtet werden, im Gegenteil sprechen die Versuchsergebnisse für eine Hemmung der Lipasewirkg. (Journ. of Biol. Chem. 16. 379—84. Dez. [17/10.] 1913. JOHNS HOPKINS UNIV.)

FRANCK.

H. T. F. Rhodes, *Studien über verschiedene Pilzarten*. Es werden Analysenergebnisse mitgeteilt von *Sclerotium vulgare*, *Polyporus versicolor*, dem essbaren *Boletus* u. *Agaricus fascicularis*. Bestimmt wurden Feuchtigkeit, Asche, Rohfaser, Stickstoff und Fett. (Chem. News 109. 28—29. 16/1.)

JUNG.



Oskar Baudisch und Erwin Mayer, *Photochemische Studien zur Nitrat- und Nitritassimilation*. Es wird zuerst eine ausführliche Literaturübersicht gegeben. Die Verss. wurden unter Anwendung von ultraviolettem Licht einer Quecksilberdampfampe und Quarzglasfäßen oder von Sonnenlicht mit K-, Na-, Ca-, Al-, Mg- u. Fe-Nitratlsgg., mit Kaliumnitritlsgg. nebst Manganacetat u. Aloin, mit Calcium- und Silbernitritlsgg., mit Nitriten u. Nitraten in Ggw. von Form-, Acet-, Propion-, Butyr-, Valerian-, Glykolaldehydlsgg., sowie von Methyl-, Äthylalkohol, Allylalkohol, Glycerin, Benzylalkohol, Phenol, Hydrochinon, Aceton, Acrolein, Lävulose, Glucose, glyoxylsaurem Ba, milchsauerm K, Oxalsäure, weiter mit Formhydroxamsäure, Hydroxylamin, Nitromethan, Form- und Acetaldoxim ausgeführt und ergaben folgende Resultate: 1. Nitrite spalten ebenso wie die Nitrats im Lichte Sauerstoff ab, und bei dieser Rk. sind hauptsächlich die ultravioletten Strahlen wirksam. 2. Durch Belichtung von alkoh., bezw. aldehydischen Kaliumnitritlsgg. entstehen intermediär die entsprechenden Hydroxamsäuren. 3. Durch längere Belichtung solcher Lsgg. erhält man nach dem Verschwinden von Nitrit und Hydroxamsäure aminartige u. höhere, wahrscheinlich ringförmige stickstoffhaltige Verbb. Dadurch wurde zum ersten Male Nitrat-, bezw. Nitritstickstoff in organische Stickstoffverbb. durch bloße Sonnenenergie umgewandelt, ein Prozeß, der sich auch in der Pflanzenzelle abspielen kann, da der grünen Pflanze die dazu notwendigen Faktoren: Nitrat, Formaldehyd und Sonnenlicht, in ausgiebigem Maße zur Verfügung stehen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 89. 175—227. 26/1. 1914. [5/12. 1913.]; Die Naturwissenschaften 2. 199—204. 27/2. 229—32. 6/3. Chem. Univ.-Lab. Zürich.) BLOCH.

N. Montéverdé und W. Lubimenko, *Untersuchungen über die Bildung des Chlorophylls in Pflanzen*. III. (Vgl. Bull. Acad. St. Pétersbourg 1912. 607; C. 1912. II. 1738.) *Über die Anwendung der spektrocolorimetrischen Methode der quantitativen Analyse bei Untersuchung der Frage über die Anhäufung von Chlorophyll, Xanthophyll und Carotin in der Pflanze*. Zwecks schnellerer Bestst. von Chlorophyllmengen benutzt Vf. einen besonders konstruierten App. (vgl. das Orig.) unter Benutzung der spektrocolorimetrischen Methode. Neuere Verss. sprechen auch für die früher geäußerte Anschauung, daß das Chlorophyll und die gelben Pigmente stets in einem bestimmten Verhältnis zueinander stehen. — Weiterhin wurden von den Vff. Verss. angestellt, um den Einfluß der Elemente, die in der Asche gefunden werden, auf das Ergrünen der Pflanzen zu untersuchen; ein bestimmtes Resultat wurde in Anbetracht der Schwierigkeit dieser Experimente noch nicht erhalten. (Bull. Acad. St. Pétersbourg 1913. 1007—28. 1/12. 1913.) FRÖHLICH.

N. Montéverdé und W. Lubimenko, *Untersuchungen über die Bildung des Chlorophylls in Pflanzen*. IV. (Vgl. vorsteh. Ref.) *Über Rhodoxanthin und Lycopin*. Von den Vff. angestellte Unterss. führten zum Schluß, daß außer den gelben Pigmenten, Carotin und Xanthophyll, noch besondere, wahrscheinlich isomere Formen derselben existieren, die sich durch ihre Farbe u. das Absorptionsspektrum unterscheiden. Das Isomere des Xanthophylls ist das Rhodoxanthin, des Carotins — ein Pigment aus der Gruppe des Lycopins. Letzteres kommt nicht nur in den Tomaten vor, sondern in vielen anderen Pflanzen; dasselbe gilt auch für Rhodoxanthin, da es außer in den Nadelhölzern, auch in anderen Pflanzen gefunden wurde. Es ist möglich, daß diese Pigmente durch Umlagerung aus Xanthophyll und Carotin entstehen oder auch direkt aus dem Chlorophyll enthaltenden Gewebe. Bezüglich aller Details zur Darst. dieser Pigmente aus Pflanzen sei auf das Original verwiesen. (Bull. Acad. St. Pétersbourg 1913. 1105—23. 15/12. 1913.) FRÖHLICH.

**P. A. Dangeard**, *Über die Fähigkeit der violetten und ultravioletten Strahlen, die Blätter zu durchdringen*. Die Blätter gewisser Pflanzen, wie *Tradescantia aurea*, *Pteris serrulata*, *Selaginella Kraussiana*, *Panicum variegatum* etc., lassen das Violett und Ultraviolett bis  $\lambda$  253 passieren, während Glas alle Strahlen von geringerer Wellenlänge als  $\lambda$  300 zurückhält. Die gleiche Durchlässigkeit wie Glas zeigen dagegen die Blätter von *Adiantum cuneatum*, *Phalangium elatum* var. *variegatum*, *Primula chinensis*, *Begonia Rex* etc. Strahlen von der Wellenlänge  $\lambda$  435, 404—366 lassen nur passieren die Blätter von *Echeveria eminens*, *Vriesea carinata* etc., während wieder die Blätter anderer Arten, wie *Streptocarpus Kewensis*, nur die Strahlen  $\lambda$  435 u. 404 u. auch diese nur schwach hindurch lassen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 369—70. [2/2.\*].) DÜSTERBEHN.

**Maurice Nicloux**, *Die Gesetze der Absorption des Kohlenoxyds durch das Blut in vivo*. (Forts. von S. 401.) Die zunächst in der l. c. beschriebenen Weise mit Hundeblood in vitro ausgeführten Verss. ergaben, daß das Verhältnis von CO u. O, in welchem diese beiden Gase vom Hämoglobin absorbiert werden, sich auch hier in voller Übereinstimmung mit dem Massenwirkungsgesetz befindet. Die Konstante *K* besitzt aber beim Hundeblood einen anderen Wert, als beim Schweineblood, nämlich 0,00316 anstatt 0,0045, in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von KROGH. Aus den Verss. am lebenden Hund geht ferner hervor, daß das Massenwirkungsgesetz auch für dieses Blut in vivo gilt. Die unter Benutzung der obigen Konstante konstruierte gleichseitige Hyperbel ermöglicht es, beim Hund den Kohlenoxydhämoglobingehalt des Blutes für einen gegebenen CO-Gehalt der Atmungsluft mit genügender Genauigkeit zu bestimmen.

Diese Verss. bestätigen von neuem die bereits bekannten Tatsachen, daß nämlich für ein gegebenes, nicht tödliches Gemisch von CO u. Luft, welches von einem Tier eingeatmet wird, das CO vom Blut bis zu einer gewissen Grenze, die nicht überschritten werden kann, fixiert wird, und daß das CO aus dem Blut durch O verdrängt wird, reiner O demnach bei CO-Vergiftungen das gegebene Heilmittel ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 363—65. [2/2.\*].) DÜSTERBEHN.

**W. Denis**, *Stoffwechselstudien an Kaltblütern. II. Blut und Harn von Fischen*. In dem Blut dreier Elasmobranchier (*Cardiarias littoralis*, *Mustelis canis* und *Raia erniaces*) wurde ein beträchtlicher Harnstoffgehalt nachgewiesen. Dagegen ist bei den Teleostieren der Nichteisweißstickstoff, berechnet als Harnstoff-N, niedriger als im Blute des Menschen oder anderer Säugetiere. Die Prüfung eines Sammelharns von 6 Lophii piscatorii auf 1 l aufgefüllt ergab einen Gehalt von 830 mg Total-N, 120 mg Harnstoff-N,  $\text{NH}_3$ -N 12 mg, Harnsäure-N 1 mg, Kreatinin-N 7 mg, Kreatin-N 140 mg, Phosphate, bestimmt als  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 440 mg, Chloride als NaCl 10800 mg, Totalschwefel 108 mg, anorganische Sulfate, als S berechnet, 92 mg. Eiweiß u. Zucker fehlten. Beim Teleostier stimmt also geringer Harnstoff-N in Blut u. Harn überein. Auffallend ist der hohe  $\text{NH}_3$ -Gehalt. (Journ. of Biol. Chem. 16. 389—93. Dez. [20/10.] 1913. HARVARD Medical School. Boston.) FRANCK.

**W. Denis**, *Notiz über die von Elasmobranchiern gezeigte Toleranz gegenüber einigen Nierengiften*. Die Elasmobranchier zeichnen sich durch einen hohen Gehalt an Nichteisweiß-N im Blut und in den Organen aus. Die Eliminierung dieses N beim hungernden Tier durch die Nieren übersteigt 20—50 mg pro kg Tier in 24 Stdn. nicht. Vf. untersuchte nun die Widerstandsfähigkeit des *Mustelis canis* gegenüber zwei typischen Nierengiften, nämlich *Urannitrat* und *Kaliumchromat*. Gegen beide Gifte erwies sich das Tier in hohem Maße widerstandsfähig, so daß erst Dosen oberhalb von 100 mg pro kg Tier sich als tödlich erwiesen. Eine

Aufspeicherung von stickstoffhaltigen Abbauprodukten konnte bei den nephritischen Tieren nicht nachgewiesen werden, dagegen trat am dritten bis vierten Tage Anurie ein. (Journ. of Biol. Chem. 16. 395—98. Dez. [20/10.] 1913. HARVARD Medical School. Boston.)  
FRANCK.

Alexander T. Cameron, *Notiz über den Jodgehalt von Fischthyroiden*. Vf. bestimmte den Jodgehalt der Schilddrüsen zweier Elasmobranchier, nämlich von *Raia clavata* u. von *Scillium canicula*. Der Durchschnittsgehalt von *Raia clavata* betrug 0,438% Jod, der von *Scillium canicula* dagegen 1,160%. Im Vergleich zum maximalen Jodgehalt der Schilddrüsen anderer Tiere ist letzterer außerordentlich hoch und stützt die Vermutung, daß der Jodgehalt der Thyroidea eine Funktion des Jodgehaltes der Nahrung ist unter Berücksichtigung der Tatsache, daß das Meerwasser einen beträchtlichen organisch gebundenen Jodgehalt hat. (Biochem. Journ. 7. 466—70. Oktober. [8/8.] 1913. Univ. of Manitoba.)  
FRANCK.

P. A. Levene u. G. M. Meyer, *Über die Einwirkung von Leukocyten und von Nierengewebe auf Aminosäuren*. (Forts. von Journ. of Biol. Ch. 15. 475; C. 1913. II. 1812.) Es wurde die Einw. von Hundeleukocyten und von Nierengewebe vom Kaninchen auf Glykokoll, Asparagin, Asparaginsäure u. Leucin untersucht. Desamidierung erfolgte in keinem Falle. (Journ. of Biol. Chem. 16. 555—57. Januar. New York. ROCKEFELLER Inst.)  
HENLE.

P. A. Levene und C. J. West, *Über Sphingosin*. Teil II. *Die Oxydation des Sphingosins und Dehydrosphingosins*. (Forts. von LEVENE und JACOBS, Journ. of Biol. Chem. 11. 547; C. 1912. II. 527.) Die Oxydation von *Sphingosin* mit  $\text{CrO}_3$  in Eisessigsäure ergab eine *Tridecylsäure*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{O}_2$ ; farblose Krystalle aus verd. Aceton vom F. 47—47,5°. — Die Oxydation des *Dihydrosphingosins* mit  $\text{CrO}_3$  in Eisessigsäure ergab eine *Pentadecylsäure*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{O}_2$ ; farblose Krystalle aus verd. Aceton vom F. 60—61°. (Journ. of Biol. Chem. 16. 549—53. Januar. New York. ROCKEFELLER Inst.)  
HENLE.

H. D. Dakin und H. W. Dudley, *Glyoxalase*. Teil IV. (Forts. von Journ. of Biol. Chem. 15. 463; C. 1913. II. 1812.) Thymusgewebe vom Kalb, Nebennieren und Hypophyse vom Pferd, Hypophyse vom Ochsen und Hodensubstanz, Speicheldrüsen und abdominale Lymphdrüsen vom Hunde wurden auf die Ggw. von Glyoxalase untersucht. Mit Ausnahme der Lymphdrüsen wurde in allen untersuchten Geweben Glyoxalase aufgefunden und durch Umwandlung von Phenylglyoxal in Mandelsäure nachgewiesen. — Die Unters. der abdominalen Lymphdrüsen vom Hunde auf Antiglyoxalase ergab ein negatives Resultat. — Antiglyoxalase erwies sich als nicht dialysierbar. — Durchströmte man eine Hundeleber mit Blut, welchem Glyoxal zugesetzt war, so ließ sich nach 1 Stde. in der Durchströmungsf. Glykolsäure nachweisen. Entgegen der Angabe von NEUBERG und OERTEL (Biochem. Ztschr. 55. 502; C. 1913. II. 1789) wird also auch Glyoxal durch Glyoxalase angegriffen. Von Aldehydmutase unterscheidet sich Glyoxalase dadurch, daß sie durch die im Pankreas enthaltene Antiglyoxalase in ihrer Wrkg. gehemmt, wogegen Aldehydmutase durch Antiglyoxalase nicht beeinflusst wird. (Journ. of Biol. Chem. 16. 505—13. Jan. New York. HERTER Lab.)  
HENLE.

Margarete Falk, *Über die Einwirkung von Serum auf Urease (spezifische Auxourease)*. Normales Kaninchenserum, das allein Harnstoff nicht zu spalten vermag, verstärkt die Ureasewrkg. kleiner Mengen vom Extrakt der japanischen Sojabohne. Die wirksame Substanz wird als *Auxourease* bezeichnet. Im Serum

von Tieren, die mit Sojaextrakt vorbehandelt waren, fand sich die gleiche Wrkg., vielleicht um ein Geringes schwächer. Die Auxosubstanz ist nicht dialysabel; sie verträgt 1-stdg. Erwärmen auf 55°, aber auch 2 Minuten langes Kochen. Bei Verss. mit Urease von Akaziensamen (*Robinia pseudacacia*) konnte keine Verstärkung der Wrkg. durch Serum beobachtet werden. (Biochem. Ztschr. 59. 298—315. 30/1. 1814. [20/12. 1913.] Biochem. Lab. d. Krankenh. Moabit.) RIESSER.

**Margarete Falk**, *Über das Schicksal der Soja-Urease im normalen und im vorbehandelten Organismus.* (Vgl. vorst. Referat.) Injizierte Sojaurease läßt sich bei Kaninchen noch bis 48 Stdn. nach der Injektion im Blut nachweisen. Bei einer Anzahl von Kaninchen, die mit Urease vorbehandelt, „immunisiert“, waren, fand sich nach erneuter Injektion nur wenig oder gar keine Urease im Blut. Dasselbe Verhalten zeigen mit Extrakt von Robiniasamen vorbehandelte Tiere. (Biochem. Ztschr. 59. 316—25. 30/1. 1914. [20/12. 1913.] Berlin. Biochem. Lab. d. Krankenh. Moabit.) RIESSER.

**W. E. Ringer**, *Zur Frage der Quadriurate.* Als Antwort auf die Ausführungen KOHLEBS (S. 684) führt Vf. aus, daß sich die Quadriurate am ungezwungensten so erklären, wenn man sie als *Mischkrystalle von Urat und Harnsäure* auffaßt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 89. 321—24. 13/2. [10/1.] Utrecht. Physiolog. Lab. d. Univ.) GRIMME.

**C. Oehme**, *Über die Verwertung intravenös zugeführter Eiweißprodukte im Stoffwechsel.* I. Mitteilung. Mit Bezugnahme auf die Arbeiten von HENRIQUES und ANDERSON (S. 684) berichtet Vf. über seine Verss. zur Klärung der Frage, ob der im Hunger oder bei N-armer Kohlenhydratfettkost zerfallende Körperstickstoff bei langsamer intravenöser Zufuhr durch Eiweißabbauprod. vertretbar ist. Als Versuchstiere dienten Hunde, als Eiweißabbauprod. Erepton des Handels. Aus den an mehreren Tabellen erläuterten Verss. ergibt sich, daß der N intravenös injizierter Eiweißabbauprod. in weitgehender Weise im Stoffwechsel verarbeitet wird. Es ist aber bisher nicht gelungen, Körperstickstoff dadurch vor Zerfall zu schützen, obwohl es noch unentschieden ist, ob dies überhaupt erreichbar ist. Die entgegengesetzten Resultate von HENRIQUES u. ANDERSON sind darauf zurückzuführen, daß jene Versuchsbedingungen gewählt haben, die weit von den natürlichen, im Darm gegebenen Resorptionsbedingungen abweichen. Es bleibt die Frage offen, ob das erzielte N-Gleichgewicht physiologisch dem gleichzusetzen ist, welches bei Fütterungsverss. erzielt wird, oder ob bei Anwendung großer Mengen von Na-Acetat u. Zucker N in anderer als der gewöhnlichen Form zurückgehalten und so ein N-Gleichgewicht event. vorgetäuscht werden kann. (Ztschr. f. physiol. Ch. 89. 312—21. 13/2. [21/1.] Göttingen. Medizin. Klinik.) GRIMME.

**Alfred Tschannen**, *Der Glykogengehalt der Leber bei Ernährung mit Eiweiß und Eiweißabbauprodukten.* Ein Beitrag zur Frage der Funktion der Leber bei Verarbeitung von Eiweiß und Eiweißabbauprodukten. Das Studium des Glykogengehaltes der Leber von Ratten nach Fütterung mit intaktem oder abgebautem Eiweiß führte zu folgenden Resultaten. Pepton als einzige Nahrung macht die Leber von Ratten praktisch glykogenfrei. Es hemmt auch dann die Glykogenbildung, wenn gleichzeitig Kohlenhydrate in mäßiger Menge verabreicht werden, und erst bei Zufuhr von viel Kohlenhydrat oder Casein wird die Hemmung zurückgedrängt. Pepton übt eine Reizwrkg. auf die Leber aus, erkennbar am Auftreten von Gallenfarbstoff im Harn. Fleisch, das von Kohlenhydraten möglichst befreit ist, bewirkt eine, wenn auch nicht erhebliche, B. von Glykogen. Casein wirkt geradezu begünstigend auf die Glykogenbildung. Dagegen wirkt hydrolysiertes Casein fast

ebenso stark hemmend wie Pepton. Es hat also den Anschein, als ob die Leber verschieden funktioniere, wenn statt nativen Eiweißes abgebautes Eiweiß gereicht wird, obwohl der Endeffekt für die Ernährung in beiden Fällen der gleiche ist. Aufgespaltenes Fleisch, Erepton, begünstigt zum mindesten die Glykogenbildung nicht. Allein wird es von Ratten nicht vertragen; zusammen mit Kohlenhydraten verabreicht wirkt es ähnlich wie Fleisch. Von einzelnen Aminosäuren wurden *Alanin* und *Glutaminsäure* untersucht. Letztere hemmt, ersteres fördert die Glykogenbildung. Doch scheint diese Förderung nicht so erheblich zu sein wie diejenige der Zuckerausscheidung beim diabetischen Tier nach Verabreichung dieser Aminosäuren. (Biochem. Ztschr. 59. 202—25. 30/1. 1914. [15/12. 1913.] Bern. Physiolog. Inst. d. Univ.)  
RIESSER.

**N. Tichmenow**, *Über Eiweißspeicherung in der Leber*. Auch bei Mäusen, ebenso wie es SEITZ (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 111. 309; C. 1906. I. 1033) für Hühner und Enten nachgewiesen hat, führt Eiweißzufuhr zu einer Vergrößerung der Leber, deren Gewicht um ca. 20% zunimmt. Viel erheblicher ist die absolute Zunahme des durch Gerbsäure fällbaren N; sie betrug in 2 Versuchsserien einmal 53%, das andere Mal 78%. Da der P wenig oder gar nicht zunimmt, so steigt der Quotient N:P stark an. Daraus läßt sich schließen, daß die Gewichtszunahme der Leber nach Eiweißfütterung nicht auf Zellvermehrung beruht, die in einer Vermehrung des P zum Ausdruck kommen müßte, sondern auf einer tatsächlichen Speicherung von Eiweiß. (Biochem. Ztschr. 59. 326—32. 30/1. 1914. [23/12. 1913.] Straßburg. Physiolog.-chem. Inst.)  
RIESSER.

**H. D. Dakin** und **H. W. Dudley**, *Einige negative Experimente betreffend den Einfluß des Pankreas auf die Acetessigsäurebildung in der Leber*. Hundelebern wurden mit Blut durchströmt, welchem acetessigsäurebildende Substanzen, nämlich Tyrosin, Buttersäure und Homogentisinsäure, zugesetzt waren; bei einigen Verss. versetzte man die Durchströmungssfl. außerdem noch mit frischem Pankreasextrakt, wogegen bei Kontrollverss. erhitzter Pankreasextrakt oder Muskelextrakt zugefügt wurde. Ein merklicher Einfluß des Pankreasextrakts auf die Acetessigsäurebildung ließ sich nicht feststellen. (Journ. of Biol. Chem. 16. 515—16. Jan. New York. HERTER Lab.)  
HENLE.

**Jacques Loeb** und **B. Buntner**, *Über die Bedeutung der Lipoider für die Entstehung von Potentialunterschieden an der Oberfläche tierischer Organe*. Die Resultate der Unters. werden in folgenden Sätzen zusammengefaßt. Es war bekannt, daß, wenn man ein Ende eines lebenden unverletzten Froschmuskels in die Lsg. eines K-Salzes taucht, an diesem Ende ein stärker negatives Potential herrscht, als wenn dasselbe Ende in eine gleich konz. Lsg. eines Na-Salzes (mit demselben Anion) getaucht wird. Es wird gezeigt, daß qualitativ und quantitativ der gleiche Einfluß von KCl beobachtet wird, wenn man den lebenden Muskel durch einen Extrakt desselben mit Guajacol oder durch eine Lsg. von Lecithin in Guajacol ersetzt. Nach HÖBER haben die Anionen gelöster Salze am Muskel einen Einfluß auf die Potentialdifferenz derart, daß in der folgenden Reihe die Lsg. immer weniger positiv wird, wenn man von links nach rechts fortschreitet: CNS, NO<sub>3</sub>, J, Br, Cl, SO<sub>4</sub>. Es wird gezeigt, daß genau dasselbe relative elektrische Verhalten dieser Anionen an der Grenze einer wss. Elektrolytlsg. und einer Lsg. von Lecithin in Guajacol beobachtet wird. Damit werden alle Hypothesen über den Ursprung der tierischen Elektrizität hinfällig, die sich auf Absterbeerscheinungen oder auf Membranverletzung oder auf selektive Ionenpermeabilität beziehen. Es handelt sich vielmehr darum, daß Spuren des Salzes der wss. Phase in der Grenzschicht

der lipoiden Phase I. sind. Der negativierende Einfluß der K-Salze dürfte davon herrühren, daß sie etwas mehr I. in der lipoiden Phase sind als die entsprechenden Na-Salze. Damit sind die elektromotorischen Erscheinungen an der Oberfläche unverletzter tierischer Organe auf dieselbe Struktureigentümlichkeit zurückgeführt, die von den Vf. früher (Biochem. Ztschr. 51. 288; C. 1913. II. 277) als die Ursache derselben Erscheinungen an der Oberfläche pflanzlicher Organe nachgewiesen wurde, nämlich die Existenz einer lipoiden Schicht (oder Membran) an der Oberfläche der Organe. (Biochem. Ztschr. 59. 195—201. 30/1. 1914. [11/12. 1913.] New York. ROCKEFELLER Inst. of Medic. Research.) RIESSER.

**Franz Schütz**, *Zusammensetzung und Stickstoffumsatz hungernder Schleien*. Vf. bestimmte die Größe des N-Umsatzes hungernder Schleien (*Tinea tinca* L.). Seine Resultate lassen sich folgendermaßen zusammenfassen: Der Hungertod der Fische trat in 2 Vers. nach 42, resp. 52% Gewichtsverlust ein. Während des Hungerns änderte sich die Zus.: der Wassergehalt stieg von 78,5 auf 82,1%, die Trockensubstanz fiel von 21,4 auf 17,9%. Sie enthielt:

	bei den frischen Fischen	bei den verhungerten Fischen
N . . . . .	12%	12,8%
Fett . . . . .	7%	2,2%
Asche . . . . .	16,6%	28,6%
Verbrennungswert . .	479,8 Cal.	371,0 Cal.

Bei beiden den Hungertod gestorbenen Fischen war eine prämortale N-Steigerung zu beobachten. Die Änderung des N-Umsatzes betrug bei den Schleien pro Temperaturgrad im Durchschnitt 11,4%, während Vf. aus Rechnungen bei den übrigen Kaltblütern und niederen Tieren 11,7% bestimmte. (Arch. f. Anat. u. Phys. (WALDEYER-RUBNER) Physiol. Abt. 1913. 493—518. Phys. Inst. Univ. Berlin.)

FRANCK.

**Thomas B. Osborne und La Fayette B. Mendel**, *Der Einfluß des Butterfettes auf das Wachstum*. Mitbearbeitet von Edna L. Ferry u. Alfred J. Wakeman. (Vgl. Journ. of Biol. Chem. 15. 311; C. 1913. II. 1499.) Ungesalzene Butter wurde auf 45° auf dem Wasserbade erwärmt und 1 Stde. lang bei hoher Tourenzahl zentrifugiert. Die abgetrennte Fettschicht wurde filtriert. Dieses so erhaltene Butterfett war stickstoff- und phosphorfrei und enthielt keine aschegebenden oder wasserlöslichen Substanzen. Es wurde an junge Ratten, deren Wachstum auf Grund von künstlicher „eiweißfreier Milchdiät“ zum Stillstand gekommen war, verabreicht, u. es zeigte sich, daß es ebenso wirksam wie die Butter selbst in früheren Unters. und sogar dem Speck überlegen war. Die Tiere wuchsen weiter. Welcher chemische Bestandteil des Butterfettes diese besonders günstige Wrkg. ausübt, ließ sich noch nicht feststellen. (Journ. of Biol. Chem. 16. 423—37. Dezember. [4/11.] 1913. YALE University New Haven.) FRANCK.

**Cyrus H. Fiske und Howard T. Karsner**, *Harnstoffbildung in der Leber. Eine Untersuchung über die harnstoffbildende Funktion bei der Durchströmung mit Flüssigkeiten, welche a) Ammoniumcarbonat und b) Glykokoll enthalten*. Die überlebende Leber des Kaninchens und der Katze ist fähig, bei der Durchblutung mit  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , das  $\text{NH}_3$  teilweise in Harnstoff, und zwar in der zweiten Hälfte in größerem Betrage umzuwandeln. Es wurde nicht festgestellt, ob ein Teil zur Aminosäuresynthese verwandt wird. Bei Durchblutung mit dem eigenen defibrierten Blut, dem in 100 ccm 44 mg N in Form von Glykokoll zugesetzt waren, ergab keine Vermehrung der Harnstoffmenge in der Durchblutungsflüssigkeit. Die B. von Harnstoff aus Aminosäuren konnte nicht schlüssig nachgewiesen werden;

es liegt kein zwingender Grund vor, die Leber als spezielle Bildungsstätte dafür anzusehen. (Journ. of Biol. Chem. 16. 399—415. Dez. [21/10.] 1913. HARVARD Medical School.)  
FRANCK.

Hans Euler u. Harald Cramér, *Untersuchungen über die chemische Zusammensetzung und Bildung der Enzyme*. X. Mitteilung. *Einfluß von Temperatur und Luftzufuhr auf die Invertasebildung*. (IX. Mitteilung vgl. S. 687.) Die Verss. der Vf. ergaben, daß die Enzymbildung bei 16° anfangs erheblich (ca. 40%) schneller erfolgt als bei 39°; jedoch scheint in beiden Fällen annähernd der gleiche Endwert erreicht zu werden. Die Invertasebildung kennzeichnet sich hierdurch als ein mit der B. lebender Substanz eng verknüpfter Vorgang. Verstärkte O-Zufuhr durch Durchleiten von Luft hatte keine erhöhte Invertasebildung zufolge, eher eine geringe Abnahme. Günstiger wirkte die Sauerstoffzufuhr durch Zugaben von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Weitere Verss. mit Hefen, die sich aus relativ wenigen Zellen in Rohr- oder Traubenzuckerlsg. entwickelt hatten, ergab bei *Saccharomyces thermantitonus*, daß die Enzymbildung unabhängig vom Zuckersubstrat verläuft. (Ztschr. f. physiol. Ch. 89. 272—78. 13/2. [9/1.] Stockholm. Biochem. Lab. d. Hochschule.) GRIMME.

A. Fontes, *Über Kupferjodid. Pharmakodynamische Untersuchung*. Kupferjodid wird als Hydrosol dargestellt und gestattet eine genaue Dosierung. Es genügt schon ein Zusatz von 0,01 mg H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, um eine Zers. mit Freiwerden von Jod herbeizuführen. Der Luftsauerstoff zers. es nur sehr langsam; die hämolytische Wrkg. dieses Hydrosols hängt in erster Linie von dem destillierten W. ab. Die hämolytische Kraft einer durch NaCl isotonischen Lsg. nimmt im Verhältnis zur steigenden Kochsalzkonzentration stetig ab, selbst wenn die Konzentration der CuJ<sub>2</sub>-Lsg. gesteigert wird. Der Konzentrationsgrad letzterer Lsg. übt nur auf die Fällung des Hämoglobins einen deutlichen Einfluß aus; dasselbe wird durch CuJ<sub>2</sub> reduziert. Die weißen Blutkörperchen werden fixiert und die roten agglutiniert. Es zerstört weder das Fibrinferment, noch die Katalase des Blutes; Serumalbuminoide werden gefällt, wenigstens in vitro; in vivo kann man dies nicht beobachten. Die intravenöse Injektion von CuJ<sub>2</sub> ging, ohne das Tier zu schädigen, von statten; die intraperitoneale Injektion hatte beim Kaninchen und Meerschweinchen binnen 24 Stdn. den Tod zur Folge. Auch die subkutane Injektion war bei Meerschweinchen u. Ratten mit einer Schädigung derselben verbunden. Das Hydrosol erwies sich bei experimenteller Sporotrichose und Tuberkulose ganz wirkungslos. (Memorias do Instituto OSWALDO CRUZ 5. 239—51. Rio de Janeiro-Manguinhos.)  
PROSKAUER.

M. B. Bonsmann, *Beitrag zur Wirkung des Cymarins*. Das Cymarin gehört zu den Ersatzpräparaten der Digitalis und des Strophantus; es stellt ein von den Bayerschen Farbwerken bereitetes Glykosid aus der kanadischen Hanfwurzel dar und ist vom Vf. in 30 Fällen von schwerer Herzinsuffizienz geprüft worden. Das Cymarin ist bei intravenöser Anwendung, die sehr sorgfältig geschehen muß, ein Mittel, das zwar die Digitalis nicht zu ersetzen imstande ist, das aber bisweilen eine gute Wrkg. auf Zirkulation und Diurese ausübt. In einzelnen Fällen wirkt es auch da, wo mit Digitalis kein voller Erfolg zu erzielen ist. Der Einfluß des Mittels auf den Schlaf ist bisweilen gut, die Nebenerscheinungen sind gering, und kumulative Wrkg. ist nicht zu fürchten. (Dtsch. med. Wochenschr. 40. Nr. 1. Köln. 1. Med. Klinik d. Akad. f. prakt. Med. Sep. v. Vf.)  
PROSKAUER.

J. Pal und E. Popper, *Über die Darmwirkung des Kodeins und des Thebains. Bemerkungen zur Arbeit von R. Meißner*. Gegenüber den Angaben von MEISNER (vgl. Biochem. Ztschr. 54. 395; C. 1913. II. 1243), daß Kodein auf die Bewegung

der Darmwand unwirksam sei, und daß *Thebain* lähmend wirke, verweisen Vf. auf ihre eigenen sehr zahlreichen Verss. (vgl. PAL, Zentralblatt f. Physiol. 1902. 68; POPPER u. FRANKL, Dtsch. med. Wochenschr. 1912. Nr. 28; POPPER, PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 153. 574), aus denen mit Sicherheit hervorgeht, daß sowohl *Thebain*, als *Kodein* erregend auf den überlebenden Darm wirkt. (Biochem. Ztschr. 57. 492—94. 28/11. [24/10.] 1913. Wien. I. med. Abt. des K. K. Allgem. Krankenh.)

RIESSER.

**E. Hanschmidt**, *Zur Wirkung der Eidotteremulsionen auf den tierischen Organismus*. Die Ergebnisse sind vom Vf. in folgenden Sätzen zusammengefaßt. Durch Erhitzen koagulierter Eidotter, in Form von Emulsionen intraperitoneal injiziert, hat den Tod der Versuchstiere (Kaninchen, Meerschweinchen) zur Folge. Die eingeführte Emulsion wird zum größten Teile resorbiert; in der Bauchhöhle findet sich eine starke Leukocytenanhäufung. Werden die Lipide des Eidotters einerseits, die koagulierten Eiweißkörper andererseits gesondert injiziert, so werden die Lipide vollkommen resorbiert u. vielleicht hauptsächlich durch die zahlreich auswandernden Leukocyten aufgenommen. Die Eiweißsubstanzen dagegen werden fast gar nicht resorbiert, sondern eingekapselt. In beiden Fällen bleiben die Tiere gesund. Werden aber die Lipide und die koagulierten Eiweißkörper des Dotters zusammen injiziert, so tritt dieselbe Wrkg. ein wie nach Injektion des koagulierten Gesamtdotters: das Gemenge wird resorbiert, und die Tiere gehen ein. Unveränderter, nichtkoagulierter Eidotter kann in sehr großen Mengen eingeführt werden ohne den geringsten Schaden für die Tiere.

Flüssiges Eiereiweiß wird aus der Peritonealhöhle gut resorbiert; Zusatz von Lipoiden wirkt hier nicht schädlich. Dagegen wirkt ein Gemenge von geronnenem Eiereiweiß und Lipoiden tödlich.

In die Bauchhöhle injiziertes *Lycopodium* wird gerade so wie geronnenes Eiweiß eingekapselt. Bei Zusatz von Lipoiden wird es jedoch zum großen Teile resorbiert.

Es scheinen demnach bei der Wrkg. des geronnenen Dotters folgende Vorgänge sich abzuspielen. Die Lipide bewirken eine starke Leukocytenemigration. Die Leukocyten nehmen dann nicht nur die Lipide, sondern ebenso die vorhandenen Partikel von geronnenem Eiweiß auf, und deren Einführung in die Blutbahn ist es, die, vielleicht durch embolische Prozesse, den Tod der Tiere bewirkt. (Biochem. Ztschr. 59. 281—97. 30/1. 1914. [19/12. 1913.] Jurjew (Dorpat). Pharmakolog. Inst. d. Univ.)

RIESSER.

**Leo Hermanns**, *Über den Abbau der Fettsäuren im Tierkörper*. Gegenüber den theoretischen Darlegungen von FRIEDMANN über den Weg des Abbaues der  $\alpha$ -Phenylbuttersäure (*Phenyläthyllessigsäure*) (Biochem. Ztschr. 55. 132; C. 1913. II. 1815) verweist Vf. auf eigene Verss. (Ztschr. f. physiol. Ch. 85. 233; C. 1913. II. 527), denen zufolge das vorauszusetzende erste Oxydationsprod. der  $\alpha$ -Phenylbuttersäure, die Phenylacetessigsäure, im Organismus nach dem Schema der Ketonspaltung Benzylmethylketon liefert. Dieses Keton müßte daher bei einem etwaigen Abbau der Phenylbuttersäure im Organismus im Harn auftreten. Tatsächlich ergibt aber ein Vers. am Hunde, daß die injizierte  $\alpha$ -Phenylbuttersäure wahrscheinlich überhaupt nicht angegriffen wird.

In einer weiteren Arbeit hat FRIEDMANN (Biochem. Ztschr. 55. 436; C. 1913. II. 1816) aus der Beobachtung, daß unter gewissen Bedingungen aus Essigsäure in der überlebenden Leber Acetessigsäure gebildet wird, die verallgemeinernde Schlußfolgerung gezogen, daß beim Abbau der Fettsäuren eine Säurespaltung der zuerst entstehenden  $\beta$ -Ketonsäuren nicht in Frage kommen könne. Vf. bestreitet



die Berechtigung dieses Schlusses und verweist auf den von ihm selbst erbrachten Nachweis, daß der andere Weg der Spaltung der aliphatischen  $\beta$ -Ketonsäuren, die Ketonspaltung, im Organismus nicht eingeschlagen werde, daß vielmehr der Abbau stets, unter Verlust von je 2 C-Atomen, der Säurespaltung entspreche. (Biochem. Ztschr. 59. 333—36. 30/1. 1914. [24/10. 1913.] Freiburg i/Br. Med. Univ.-Poliklinik.)

RIESSER.

**Marie Hensel und Otto Riesser, Über die Aufspaltung des Benzolringes im Tierkörper. II. Mitteilung. Verhalten der Muconsäure und des Benzols im Leberdurchblutungsversuch.** Die von JAFFE (Ztschr. f. physiol. Ch. 72. 58; C. 1909. II. 1362) als Oxydationsprod. des Benzols im tierischen Körper aufgefundene *Muconsäure*,  $\text{COOH}\cdot\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{COOH}$ , bildet im Durchblutungsvers. an der überlebenden Säugetierleber Aceton. Verss. über Acetonbildung durch Bzl. führten wegen der stark giftigen Wrkg. dieser Substanz zu keinem eindeutigen Resultat. (Ztschr. f. physiol. Ch. 88. 38—43. 14/10. [22/8.] 1913. Königsberg i/Pr. Inst. f. med. Chem. u. experim. Pharmakol.)

RIESSER.

## Gärungschemie und Bakteriologie.

**Lüers, Die Veränderung der Wasserstoffionenkonzentration während der Gärung.** Die Unters. hatte den Zweck, die in verschiedenen Stadien der Gärung herrschenden H<sup>+</sup>-Konzentrationen und deren Zunahme während der Gärung zu verfolgen. Die H<sup>+</sup>-Konzentration wurde auf elektrochemischem Wege nach EMSLANDER (Kolloid-Zeitschrift 13. 156; C. 1913. II. 2064) bestimmt; als Gärsubstanz diente eine Zuckerlg. von 10° Balling, enthaltend in Liter 0,25 g MgSO<sub>4</sub>, 5 g (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und 5 g Phosphorsäure; Temp. 8 und 25°. Vers. bei 8°: *pH* nach 0 Stdn. 5,47; nach 160° Stdn. 2,73; Vergärungsgrad 67,3%. Vers. bei 25°: *pH* nach 0 Stdn. 5,47; nach 65 Stdn. 2,71; Vergärungsgrad 60,7%. Stellt man der Hefe von vornherein ein *pH* = 2,71 zur Verfügung, so ist die Säurezunahme sehr gering: *pH* nach 65 Stdn. 2,51. Die hohe H<sup>+</sup>-Konzentration geschieht nicht auf Konto der Nährlsg., sondern der Zucker liefert dazu das Material, was durch Vergärung von reiner Zuckerlg. bewiesen wurde (*pH* nach 0 Stdn. 7,00; nach 80 Stdn. 2,66). Bei der Vergärung einer Betriebswürze war die End-H<sup>+</sup>-Konzentration bedeutend geringer (*pH* nach 80 Stdn. 4,00). (Ztschr. f. ges. Brauwesen 37. 79—82. 14/2. Weihenstephan.)

SCHÖNFELD.

**Sakae Tamura, Zur Chemie der Bakterien. III. Mitteilung. Über die chemische Zusammensetzung der Diphtheriebacillen.** (II. Mitteilung siehe S. 566.) In seiner II. Mitteilung konnte Vf. mitteilen, daß als Ursache der Säurefestigkeit das Mykol als Ursache allein in Betracht kommt. Diphtheriebacillen sind nicht säurefest, daher war es vor allem wichtig, sie auf Vorhandensein von Mykol zu untersuchen. Das Versuchsmaterial wurde auf Hammelnierenextrakt gezogen, dem auf 1000 cem 20 g Chapoteau-Pepton u. 5 g NaCl zugesetzt war u. mit NaOH eben alkal. gemacht war. Nach 5tägiger Kultur wurde die Bakterienhaut nebst den suspendierten Bakterien abfiltriert, mit W. gewaschen, allmählich auf 90° erhitzt, hier  $\frac{1}{4}$  Stde. gehalten und dann bei 37° vollständig getrocknet. Braune, leicht pulverisierbare M. mit 9,75% N. Die Unters. der Lipoidfraktion ergab in keiner Phase eine Cholesterinrk., lieferte dagegen geringe Mengen einer wachsartigen, weißen, phosphorfreien M. F. 180°, die grampositiv, aber nicht säurefest ist. Wegen Substanzmangel konnte sie nicht identifiziert werden. In etwas größeren Mengen wurde eine gelbbraune, klebrige M. gewonnen, l. in Ä. u. A., mit 3,9% P. u. 1,6% N. Verhältnis P:N = 1:0,91. Es folgt, daß die Hauptmasse der Lipoide aus Diphtheriebacillen wahrscheinlich ein *Monaminomonophosphatid*, wie Lecithin,

darstellt. Von Proteinen konnten nach näher angegebenem Verf. in der Diamino-säurefraktion 4,25% Arginin, 0,485% Histidin u. 3,34% Lysin (berechnet auf % in Eiweiß) isoliert werden, die Monaminosäurefraktion ergab (berechnet als % N in 100 g Eiweiß) 0,1856 Tyrosin, 0,0912 Leucin, 0,1040 Isoleucin, 0,3840 Prolin und 0,3820 Valin neben 5,9852 noch nicht näher identifizierter anderer Aminosäuren. Des weiteren finden sich an anderen N-Verbb. 0,0352% NH<sub>3</sub>, 3,232% Humin-N, 0,1128% N im Ag-Nd. und 0,3776% N im Filtrate des Lysinpikrats. — *Verss. mit dem Gramschen Färbungsverf.* ergaben, daß die GRAMSCHE Färbung höchstwahrscheinlich auf der Ggw. lipoider Stoffe beruht. (Ztschr. f. physiol. Ch. 89. 289—303. 13/2. [15/1.] Heidelberg. Hyg. u. physiol. Inst. d. Univ.) GRIMME.

**Sakae Tamura**, *Zur Chemie der Bakterien*. IV. Mitteilung. *Zur Kenntnis der in den Bakterien enthaltenen Kohlenhydrate*. (III. Mitteilung, vgl. das vorst. Ref.) Für die mit *Mykobakterium lacticola*, *Tuberberkelbacillen* u. *Dyphtheriebacillen* angestellten Verss. wurde die entfetteten Bakterien mit einer Mischung aus 2 Teilen H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1 Teil W. gründlich zerrieben, bis die Bakterienstruktur u. Mk. nicht mehr sichtbar war. Sirupöse Lsgg. mit viel W. verdünnen, Kohlenhydrate gehen in Lsg., Eiweißkörper fallen als weißer, flockiger Nd. aus. Filtrat mit Baryt schwefelsäurefrei machen und zum Sirup eindampfen. Der Sirup reduziert alkal. CuO-Lsg., gibt die TOLLENSCHE Orcin-HCl-Rk., bildet mit Essigsäurephenylhydrazin Osazon u. ist durch stark wirkende Bierhefe nicht vergärbbar. Durch Kochen mit der dreifachen Menge absol. A. konnten die *Pentosen* ausgezogen werden mit starker Orcin-HCl-Rk., während das Ungelöste nur noch Reduktionsvermögen besitzt. Beide Fraktionen wurden getrennt weiter verarbeitet: 1. *Pentosenfraktion*. Zur stark konz. Lsg. wurde nach RUFF u. OLLENDORF die berechnete Menge a. Benzylphenylhydrazin gegeben. Abgeschiedenes Hydrazon nach einigen Stdn. abfiltrieren. Weiße Nadeln aus absol. A. F. 165°. Identifiziert als *Arabiosebenzylphenylhydrazon*, C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Ausbeute aus 50 g Mykobact. lact. 0,1 g, aus 45 g Dyphtheriebacillen 0,1 g. — Der Nachweis von Xylose gelang nicht, dagegen konnten reichliche Mengen *Araban* isoliert werden. — 2. *Hexosenfraktion*. Auflösen des in A. unl. Rückstandes in W. und Kochen mit Essigsäurephenylhydrazin. Es scheiden sich feine, gelbe Nadeln aus, F. 170° aus W. unter heftiger Gasentwicklung. Die Analyse entsprach der Formel C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>. Die Natur der so festgestellten *Hexose* konnte wegen Substanzmangels nicht identifiziert werden; jedoch handelt es sich um keinen gärunsfähigen Zucker. (Ztschr. f. physiol. Ch. 89. 304—11. 13/2. [15/1.] Heidelberg. Hyg. u. physiol. Inst. d. Univ.) GRIMME.

**H. Agulhon** und **Th. Robert**, *Einwirkung von kolloidalem Uranium auf den Bacillus pyocyaneus*. (Vgl. AGULHON u. SAZERAC, C. r. d. l'Acad. des Sciences 156. 162; C. 1913. I. 830.) Kolloidales Uranium wirkt in Mengen von 1,2—2,4/100000 Metall außerordentlich günstig auf die Kultur der verschiedenen Rassen des *Bacillus pyocyaneus* in GESSARD'SCHER Nährslg. Die Wrkg. des kolloidalen Urans übertrifft diejenige des pulverisierten metallischen Urans noch beträchtlich. Während jedoch das kolloidale Uran die B. des Pyocyanins bei einer Rasse, welche diesen Farbstoff normalerweise erzeugt, steigert, ist es nicht imstande, diesen Farbstoff in der Kultur einer Rasse hervorzurufen, welche die Fähigkeit der Pyocyaninbildung nicht besitzt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 349—52. [2/2\*.] DÜSTERBEHN.

## Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

**C. J. Humphrey** und **Ruth M. Fleming**, *Die Giftigkeit der verschiedenen Holzkonservierungsmittel*. Bericht über vergleichende Desinfektionsverss. an den

Pilzen *Fomes annosus* und *pinicola* mit zahlreichen Konservierungsmitteln des Handels, woraus sich ergibt, daß die Giftigkeit nicht als Maßstab für die Konservierungskraft anzusehen ist. Die erhaltenen Resultate sind in ausführlichen Tabellen zusammengestellt. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 128—31. Februar. [8/1.] Madison, Wisconsin. Lab. of Forest Pathologie. Bureau of Plant. Industry.)

GRIMME.

M. E. Pennington, J. S. Hepburn, E. Q. St. John, E. Witmer, M. O. Stafford und J. I. Burrell, *Bakterielle und enzymatische Veränderungen in Milch und Sahne bei 0°*. (Vgl. Journ. of Biol. Chem. 4. 353; C. 1908. I. 1988.) Es wurde untersucht, welcher Anteil bei der in roher, bei 0° gehaltener Milch und Sahne nach Ablauf von 2 Wochen beginnenden *Proteolyse* und sonstigen *chemischen Veränderungen* den *nativen Enzymen* der Milch, und welcher Anteil der *Bakterienflora* zufällt. Die Unterss. über die Enzyme wurden an roher Milch, die 0,1% Formaldehyd enthielt, gemacht, während für die bakteriellen Prüfungen an steriler, wieder infizierter Milch vorgenommen wurden. Zur Unters. beider Einwirkungen diente rohe unveränderte Milch. Die Resultate der Vff. sind folgende.

Die *Proteolyse* des Caseins ist primär bakteriellen Ursprungs, während die *Proteolyse* des Lactalbumins primär von nativen Enzymen herrührt. Beide Ursachen der *Proteolyse* rufen zusammen einen schnelleren Verlauf derselben hervor als einzeln. Der allgemeine Gang der *Proteolyse* durch Bakterien, Fermente und beide zusammen führt vom Abbau der eigentlichen Proteine über die Albumosen und Peptone zu den Aminosäuren. Die Milchsäuregärung des Milchzuckers ist fast ausschließlich bakteriellen Ursprungs. Der Abbau der Eiweißkörper, die Gärung der Lactose und die Steigerung der Acidität sind progressive Veränderungen, mit denen die Depression des Gefrierpunkts mehr oder minder parallel geht. Auch die Gefrierpunktsdepression der Sahne wird durch analoge Veränderungen in den Proteinen und im Milchzucker hervorgerufen. Dagegen wurde unter den angegebenen Bedingungen während der Versuchsperiode das Lecithin der Sahne nicht angegriffen. Die Jodzahl und der Brechungsexponent des Butterfettes blieben unverändert, während die REICHERT-MEISSLSche Zahl bei einigen Proben unbedeutende Schwankungen zeigte. Die Hydrolyse des Fettes u. der progressive Zuwachs der SZ. rührt von der Einw. der Bakterien her. Die HEHNERSche Zahl nimmt allmählich zu, die VZ. im allgemeinen ebenfalls, wenn auch gelegentlich progressive Abnahmen bei der sterilen reinfizierten Sahne zu beobachten sind. Die Zunahme der HEHNERSchen Zahl, verbunden mit der Abnahme der VZ., rührt von der Einw. der Bakterien her, während die gleichzeitige Steigerung beider Konstanten in der sterilen Sahne zweifellos einer Oxydationswirkung u. dem fein verteilten Zustande des Butterfettes in der Sahne zuzuschreiben ist. Sie wird möglicherweise durch einen thermostabilen anorgan. Katalysator unterstützt. Die gleichen Ursachen, verstärkt durch die Wrkg. der nativen Enzyme, machen sich bei dem gleichzeitigen Steigen der HEHNERSchen- u. VZ. in der formolisierten rohen Sahne geltend, während endlich bei dem gleichen Verhalten der genannten Konstanten in der rohen unbehandelten Sahne auch noch Bakterienwirkung hinzukommt.

Die einfachen Reduktasen und die Trikesoloxydasen der Milch sind entweder native Enzyme oder bakteriellen Ursprungs, während die Aldehydreduktase u. die Guajacoxydase offenbar nur von Bakterien herrühren. Ähnlich liegen die Verhältnisse auch bei der Sahne. Auch die Katalase der Milch u. der Sahne ist sowohl fermentativ wie bakteriellen Ursprungs. Alle drei Fermentarten behalten ihre Wirksamkeit auch bei längerem Aufbewahren bei 0°. Während des Aufbewahrens bei dieser Temp. nehmen die Bakterien der sterilen reinfizierten, noch mehr die der rohen unbehandelten Milch zu. Das Wachstumsmaximum der bei 37° am

besten gedeihenden Mikroorganismen liegt im Anfangsstadium der Versuchsperiode, während die bei 20° am besten gedeihenden auch bei 0° wachsen, und zwar am stärksten in den späteren Perioden. Ein Teil der Organismen verschwindet bei 0°, während ein anderer Teil sich den niedrigen Incubationstemp. anpaßt. Der totale Gehalt an Bakterien pro ccm bei 37° war der gleiche bei der rohen u. bei der sterilen reinfizierten Milch, aber in über 90% der Bestst. war das Wachstum der verschiedenen Organismen in der rohen Milch größer. Fast stets waren Mikrocooccus amantiacus (COHN) und M. ovalis (ESCHERICH), die zur Gruppe der Säurebildner gehören, die prädominierenden Bakterien in der rohen und sterilen Milch und Sahne. (Journ. of Biol. Chem. 16. 331—68. Dez. 1913. [7/10. 1914.] Department of Agricult. U. S. A.)  
FRANCK.

**Karl Aschoff und Hch. Haase**, *Die 1913er Moste der Nahe und der umliegenden Weinbaugebiete*. Es wurden etwa 600 Mostproben aus 130 verschiedenen Lagen untersucht, von denen eine Zusammenstellung der Untersuchungsergebnisse (Säuregehalt u. Grad Öchsle) gegeben wird. Der Säurerückgang scheint im allgemeinen ein recht erheblicher gewesen zu sein. Die 1913er Weine obengenannten Weinbaugebietes sind nur in den allerbesten Lagen ohne Verbesserung verbrauchsfähig. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 20. 41—47. 15/2. [22/1.] Bad Kreuznach.)  
RÜHLE.

### Medizinische Chemie.

**James Eustace Radclyffe McDonagh und Robert Lauder Mackenzie Wallis**, *Die Chemie des Leukocytoon Syphilidis und der Schutzzellen des Trägers*. Vff. untersuchten das Verhalten von Leukocytoon Syphilidis und verschiedenen Zellen gegenüber dem Färben mit verschiedenen Farbstoffen und ziehen daraus Schlüsse auf die chemischen und physikalischen Eigenschaften. Die einzelnen Verss. und Resultate entziehen sich einer auszugsweisen Wiedergabe. (Biochem. Journ. 7. 517—48. Okt. [28/6.] 1913.)  
FRANCK.

**Ernst Zerner und Rudolfine Waltuch**, *Zur Frage des Pentosuriezuuckers*. Vff. geben die genauen experimentellen Daten und theoretischen Grundlagen für den in zwei Fällen von Pentosurie von ihnen erhobenen Befund (vgl. S. 804), daß die betreffende Pentose der d-Xylosegruppe angehört. Die Natur des vorliegenden Zuckers läßt sich genauer nicht definieren. In den Fällen von NEUBERG (S. 52) u. ARON (Ztschr. f. Kinderheilkunde 1913. 177) handelte es sich dagegen bestimmt um d,l-Arabinose, während bei LUZZATTO (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 6. 87; C. 1904. II. 1478), KLERCKER (Arch. f. klin. Med. 108. 277) und LEVENE und LA FORGE (Journ. of Biol. Chem. 15. 481; C. 1913. II. 1936) sich mit Sicherheit nur sagen läßt, daß es sich nicht um Arabinose handelte. (Biochem. Ztschr. 58. 410—14. 30/12. [2/12.] 1913. Wien. II. chem. Univ.-Lab.)  
RIESSER.

**Guido Izar und Giuseppe Di Zuattro**, *Synthetische Antigene zur Meio-stagninreaktion bei bösartigen Geschwülsten*. II. Mitteilung. *Über einige Verbindungen der Fettsäuren mit Proteinen*. (I. Mitt. S. 905.) Es wurden neu dargestellt und bzgl. ihrer Verwertbarkeit für die Meio-stagninrk. untersucht die Verbb. von Palmitin-, Stearin-, Laurin- und Myristinsäure mit Pepton. Zur Darst. dieser Verbb. wird eine alkal. Peptonlg. mit einer äth. Lsg. des Chlorsalzes der betreffenden Fettsäure geschüttelt. Der beim Ansäuern der gut gekühlten Mischung ausfallende Nd. wird getrocknet u. mit sd. Methylalkohol extrahiert. Der nach Verdunsten des Methylalkohols bei 45—50° erhaltene Rückstand wird schließlich mehrfach mit Pae.

extrahiert und getrocknet. Man erhält ein amorphes, gelbbraunes Pulver, wl. in k. A., Bzl., Chlf. und Aceton, swl. in k. Methylalkohol, unl. in Ä., PAe. und W. Emulgiert leicht mit W. L. in Alkali, fällbar durch SS. Wird bei 170° weich, ohne zu schm. Von den so hergestellten Präparaten gab nur das *Myristylpepton* mit den Tumorsersis eine Rk., d. h. es vermehrt die Tropfenzahl im Stalagmeter; die anderen Verbb. sind wirkungslos.

Nach dem oben geschilderten Verf. wurden die Verbb. der Myristylsäure mit einer großen Zahl verschiedenartiger Proteine dargestellt und bzgl. der Meio-stagminrk. untersucht. Positives Resultat gaben die Verbb. mit verschiedenen Peptonen, Albumosen, mit Albuminen aus Ei u. Blut, Agar-Agar, Gelatine, Hämoglobin, Elastin, Edestin, Fibrin, Globulin, Glutin, Myosin, Casein-Kyrin, Tuberkelproteinen; negatives Resultat die Verbb. mit Paraglobulin und mit Keratin. Auch eine Reihe von Verbb. der Myristylsäure mit Aminosäuren wurden untersucht. Ihre Darst. geschah nach dem früher angegebenen Verf. Positiv reagierten die Verbb. mit Histidin, Tyrosin, l-Leucin, l-Asparagin und synthetischem Asparagin; negativ die mit synthetischem Leucin, Phenyl- $\alpha$ -alanin, Phenyl- $\beta$ -alanin,  $\alpha$ -Alanin und mit Glykoll. Auch die Fettsäurekomponente wurde variiert u. eine große Zahl von Verbb. hergestellt aus den verschiedenen Eiweißkörpern, bezw. Aminosäuren einerseits und folgenden Fettsäuren: Caprylsäure, n-Caprinsäure, Caprinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Laurinsäure. Weiterhin aus den durch A.-Ä.-Extraktion und Verseifung erhaltenen Fettsäuregemischen der Kakaobutter, des Pankreas, verschiedener Tumoren von Ratte und Mensch und aus Tuberkelbacillen. Die Verbb. der reinen Fettsäuren waren alle inaktiv bzgl. der Meio-stagminrk. Die aus den pflanzlichen und tierischen Prodd. gewonnenen Fettsäuregemische gaben positiv reagierende Verbb. mit denselben Eiweißsubstanzen und Aminosäuren wie die Myristylsäure, und die Ausschläge waren etwa ebenso stark. (Biochem. Ztschr. 59. 226—29. 30/1. 1914. [16/12. 1913.] Catania. Inst. f. spez. Pathol. inn. Krankh. d. Kgl. Univ.)

RIESSER.

**Guido Izar und Paolo Ferro**, *Synthetische Antigene zur Meio-stagminreaktion bei bösartigen Geschwülsten*. III. Mitteilung. *Mannitester*. (Vgl. vorsteh. Referat.) Nach BLOOR (Journ. of Biol. Chem. 7. 427; 9. 141. 421; C. 1910. II. 726; 1912. I. 1445; II. 105) wurden die *Mannitester von Stearin-, Laurin-, Palmitin- und Myristinsäure* dargestellt, und die Wrkg. ihrer wss. Suspensionen auf die Oberflächenspannung vom normalen und von Tumorsera bestimmt. Sie verhalten sich beiden gegenüber völlig gleich: Die Oberflächenspannung wird stark herabgesetzt, während 1-stünd. Erwärmen der Serumemulsionsgemische sie stark erhöht. (Biochem. Ztschr. 59. 234—35. 30/1. 1914. [16/12. 1913.] Catania. Inst. f. spez. Pathol. inn. Krankh. d. Kgl. Univ.)

RIESSER.

**Guido Izar und Paolo Ferro**, *Synthetische Antigene zur Meio-stagminreaktion bei bösartigen Geschwülsten*. IV. Mitteilung. *Cholesterinester*. (Vgl. vorsteh. Ref.) Die Versuche werden auf die *Ester des Cholesterins* mit einer größeren Zahl von Fettsäuren ausgedehnt. Der Zusatz von Emulsionen dieser Ester zu Blutserum erniedrigt die stalagmetrisch gemessene Oberflächenspannung; 1-stünd. Erwärmen auf 50° bewirkt keine Änderung. Ein Unterschied im Verhalten normaler und Tumorsera wird in keinem Falle konstatiert. (Biochem. Ztschr. 59. 236—37. 30/1. 1914. [16/12. 1913.] Catania. Inst. f. spez. Pathol. inn. Krankheiten d. Kgl. Univ.)

RIESSER.

**Guido Izar und Paolo Ferro**, *Über Lipoproteine*. III. Mitteilung. *Hämolytische Wirkung der Lipoproteine*. Die Verbindungen verschiedener Fettsäuren und Eiweißkörper, *Lipoproteine*, hämolysieren die Blutkörperchen einiger Tier-

arten, wenn auch mit verschieden großer Intensität. Das vom Blutgerinnsel bei 37° abgedordnete Serum hemmt die Hämolyse; diese Hemmungsfähigkeit ist ebenfalls verschieden stark bei verschiedenen Tierarten. Erhitzen des Serum-Lipoprotein-gemisches auf 50° ist wirkungslos; bei höheren Temp. wird die Hemmung der Hämolyse erheblich verstärkt. Cholesterin hebt die hämolytische Wrkg. der Lipoproteine auf, Lecithin nur dann, wenn es 30 Min. bei 65° oder 10 Min. bei 100° mit dem Lipoprotein erhitzt wird. CaCl<sub>2</sub> wirkt, auch bei höherer Temp., nur sehr schwach hemmend Borsäure, K-Oxalat oder gesättigte NaCl-Lsg. beeinflussen die hemmende Wrkg. des Serums nicht, Borsäure und K-Oxalat heben die des Cholesterins auf, und K-Oxalat schließlich, nicht aber Borsäure oder NaCl, erhöht die hemmende Wrkg. des CaCl<sub>2</sub>. (Biochem. Ztschr. 59. 238—43. 30/1. 1914. [16/12. 1913.] Catania. Inst. f. spez. Pathol. inn. Krankh. d. Kgl. Univ.) RIESSER.

**Guido Izar und Paolo Ferro, Über Lipoproteine. IV. Mitteilung. Verhalten gegenüber Blutsrum verschiedener Tiere.** (Vgl. vorsteh. Referat.) Die Verb. der Myristinsäure mit verschiedenen Eiweißkörpern und mit Histidin geben mit den Sera verschiedener Tiere vor dem Erhitzen etwas stärkere stalagmometrische Ausschläge, als die durch Zusatz derselben Substanzen zu menschlichem Normalserum bewirkten. Noch stärker sind die Ausschläge bei Verwendung von Vogelserum. Werden die Serum-Lipoproteinmischungen 1 Stde. auf 50° erhitzt, so wird bei den Säugetiersera die Oberflächenspannung herabgesetzt, während diese Wrkg. beim menschlichen Serum ausbleibt u. auch beim Vogelserum nur geringfügig ist. (Biochem. Ztschr. 59. 244—46. 30/1. 1914. [16/12. 1913.] Catania. Inst. f. spez. Pathol. inn. Krankh. d. Kgl. Univ.) RIESSER.

**Guido Izar und Prospeco Mammanna, Über Lipoproteine. V. Mitteilung. Immunisierungsversuche.** (Vgl. vorsteh. Ref.) Menschliche Tumorsera, sowie Sera von Sarkomratten bewirken in Anwesenheit von bei der Meiostagminreaktion wirksamen Antigenen keine spezifische Komplementablenkung. Wiederholte intravenöse Injektionen von Verb. der Myristinsäure mit Eiweiß führen bei Kaninchen nicht zur B. spezifischer Antikörper, die durch Komplementablenkung oder die Meiostagminrk. nachweisbar wären. (Biochem. Ztschr. 59. 247—48. 30/1. 1914. [16/12. 1913.] Catania. Inst. f. spez. Pathol. inn. Krankh. d. Kgl. Univ.) RIESSER.

## Pharmazeutische Chemie.

**H. Bennecke, Klinische Beobachtungen über „Isticin“ ein neues Abführmittel.** Isticin wird nach patentiertem Verf. durch Verschmelzung von 1,8-Anthrachinindisulfosäure mit Kalk dargestellt. Es bildet gold- bis orange gelbe glänzende Blättchen oder ein orange gelbes Pulver, F. 190—192°, ist wenig l. im W. und in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, dagegen l. in ca. 10 Teilen h. Eg. Auch in Alkalien ist es wl.; beim vorsichtigen Erhitzen sublimiert die Substanz unzeretzt. Ein Abkömmling des Isticins ist das Emodin, das in freier oder gebundener Form den wirksamen Bestandteil vieler abführender Drogen, wie Aloe, Senna, Rhabarber bildet. Vf. hat das Isticin als ein gutes Mittel kennen gelernt, das namentlich bei Fällen von Verstopfung infolge von Darmatonie angewandt werden sollte. Das Mittel hat keinen Bei- und Nachgeschmack. (Münch. med. Wehsehr. 60. Nr. 50. Jena. Med. Klinik. Sep. v. Vf.) PROSKAUER.

**C. Mannich und S. Kroll, Stomoxigen.** Das gegen Magen- und Darmkatarrh, Verstopfungen etc. angepriesene Mittel der „The Stomoxigen Co., London“, ent-

hält 5,87% eines käuflichen Magnesiumperoxyds (mit einem Gehalt von rund 22,1%  $MgO_2$ ) und annähernd 20%  $NaHCO_3$ . Der Rest besteht aus Rhabarber, Enzian, Milchzucker und etwas Stärke. (Apoth.-Ztg. 29. 110—11. 4/2. Göttingen. Pharm. Lab. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

**C. Mannich und S. Kroll, Seutopon.** — *Rinosalbe*. Unter dem Namen *Seutopon* wird von IGNAZ HADRA, Berlin 54, ein Opiumpräparat in den Handel gebracht, welches die Gesamtalkaloide des Opiums als salzsaure Salze enthalten soll. Gefunden wurden 33,2% Morphin und 25,3% Nebenalkaloide. Der Rest bestand aus nicht näher zu charakterisierenden Stoffen. Das *Seutopon* ist dem *Pantopon* also nicht gleichwertig. — Die *Rinosalbe* der Firma RICH. SCHUBERT & Co., G. m. b. H., Weinböhl-Dresden, besteht aus einer ziemlich harten, also wohl mit Hilfe von Wachs bereiteten Salbengrundlage, die als weitere Bestandteile Terpentin u. Eigelb, sowie 1% Borsäure und 0,3% Salicylsäure enthält. Nach Angabe der Fabrik soll die Salbe u. a. 1% Salicylsäure und Wismutsubgallat enthalten. Letzteres fehlte gänzlich. (Apoth.-Ztg. 29. 130—31. 11/2. 142. 14/2. Göttingen. Pharm. Lab. d. Univ.)

DÜSTERBEHN.

**G. Leemhuis, Auroracreme.** Das von der SCHRAKAMPschen Apotheke in Gelsenkirchen vertriebene Präparat besteht aus einer mit 25% W. versetzten Wollfettsalbe, der etwas Borsäure, geringe Mengen Perubalsam u. äth. Öl beigemischt sind. (Apoth.-Ztg. 29. 110. 4/2. Göttingen. Pharm. Lab. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

**G. Leemhuis, Botano.** Das angeblich aus den Hülsen der Pflanzengattung *Phaseolus vulgaris* ohne jeden Zusatz bereitete Präparat der Botanowerke, G. m. b. H., Breslau, ist in Wirklichkeit ein Gemisch aus Süßholzwurzel, Leguminosensamen, Bohnenschalen und anderen Pflanzenteilen (Stengelteilen, fleischigen Früchten). (Apoth.-Ztg. 29. 131. 11/2. Göttingen. Pharm. Lab. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

**P. Grélot, Über die Fällung der Alkaloide durch gewisse Kirschlorbeerwässer.** Die Ursachen, welche eine Trübung in den Lsgg. der Alkaloide in Kirschlorbeerwasser hervorrufen, können verschiedener Art sein. Die Alkali- oder Erdalkalicyanide, welche sich in den künstlichen Kirschlorbeerwässern finden können, bewirken eine Fällung der freien Alkaloide, wenn das Präparat noch unzers. Cyanid und kein überschüssiges freies Alkali enthält. Das in Kirschlorbeerwasser gel., aus den Destillierapp. stammende Cu ist häufig, wie dies MYTENAERE zuerst beobachtet hat, die Ursache der Trübung; das Cu ist im W. als Cyanid enthalten. Andere Metalle, wie Zn und Pb, rufen die gleiche Erscheinung hervor. In diesen durch die Metalleyanide bewirkten Ndd. läßt sich das Alkaloid, die HCN u. das Metall, nicht aber die ursprünglich mit den Alkaloid verbunden gewesene S., nachweisen. — Es ergibt sich aus diesen Beobachtungen die Forderung, das Kirschlorbeerwasser zu subkutanen Injektionen nicht mehr zu verwenden und neben der Gesamt-HCN auch die freie HCN des Präparates zu bestimmen, welche ca.  $\frac{1}{5}$  der Gesamtmenge betrage, während die übrigen  $\frac{4}{5}$  in Form von Benzaldehydecyanhydrin vorhanden sein sollen. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 21. 17—22. Januar. Nancy. École sup. de Pharm.) DÜSTERBEHN.

## Mineralogische und geologische Chemie.

**R. Görgey, Über das Steinsalz.** Die verschiedenen Arten von Steinsalz werden beschrieben und deren Bildungsbedingungen erörtert. Genannt werden dabei: Krystalsalz (sal gemme, Eissalz), Blausalz, Grünsalz, Tonwürfelsalz, Fasersalz,

Haarsalz, Steinsalzsinter (Drusensalz), Tropfsalz, Halitgesteine mit Augensalz. Ursprüngliche Bildungen (Ausgangsmaterial) sind: Halitgestein, Chlornatrium in Salztou; ältere Umbildungsprodd. durch Umkrystallisation: Krystallsalz (zum Teil), Tonwürfelsalz, Fasersalz; rezente Ausblühungen: Steinsalzsinter, Haarsalz; nachträgliche Bildungen durch Umkrystallisation: Krystallsalz (zum Teil), Tropfsalz. (TSCHERMAKS min. u. petr. Mitt. [2] 31. 664—87. Wien.) ETZOLD.

**C. Doelter**, *Über Mineralsynthesen*. Berylliumsilicate. Zum Vers., *Phenakit* darzustellen, wurde ein Gemenge von  $\text{SiO}_2$  mit der fünffachen Menge des wasserhaltigen Berylliumnitrats verwendet, dem etwas Ammoniumfluorid zugesetzt wurde. Bei ca.  $1300^\circ$  trat Sinterung ein. Im Tiegelinhalt fanden sich kurze Säulen mit Rhomboederflächen an beiden Enden, die optisch auf Phenakit verwiesen. — Ein der Formel des *Euklas* entsprechendes Gemisch wurde in einem Magnesitiegel abwechselnd mit NaF eingeschichtet. Durch Sinterung bildeten sich lange Säulen oder Tafeln mit schwacher Doppelbrechung und (bei den Täfelchen) gerader Auslöschung. Beide Brechungsquotienten lagen höher als 1,65. Eine konoskopische Prüfung war unmöglich. — Das dem *Leukophan* entsprechende Gemenge ergab, mit Natriumbifluorat im Leclercq-Fourquignonofen geschmolzen, eine sehr dünnflüssige, mit beträchtlicher Unterkühlung erstarrende Schmelze. In derselben fanden sich optisch mit dem Leukophan übereinstimmende rhombische Kryställchen. — *Magnesiummetasilicat*. Nach den angestellten Verss. und der optischen Prüfung (siehe das Original) ist der *Enstatit* als ein submikroskopisch nach der Fläche (100) verzwillingter Klingenstatit aufzufassen. — Verss., *Chromdiopsid* darzustellen, der mehr  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  als der natürliche (2%) enthält, führten zu keinem günstigen Resultat, es bildete sich aus dem  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Überschuß ein Chromsilicat oder Chromspinell, so daß den Chromdiopsiden tatsächlich nur geringe Mengen von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  als feste Lsg. beigemischt zu sein scheinen. (TSCHERMAKS min. u. petr. Mitt. [2] 32. 129—32. Wien.) ETZOLD.

**A. Lacroix**, *Neue Mineralien*. Folgende neue, anderenorts nicht bekannt gegebene Mineralien werden angeführt: *Angelardit*. KOBELLS *Anglarit* muß diese Bezeichnung erhalten, da er nach dem Orte Angelard genannt worden ist. — *Eguéit*. 1 cem große Knollen der Zus.  $5[(\text{FePO}_4)_2 \cdot \frac{1}{2} \text{Ca}_2(\text{PO}_4)_2] \cdot 2\text{Fe}(\text{OH})_3 + 20\text{H}_2\text{O}$  aus Tonen zu Koukourdei südlich von Hangara in Eguéi, Sudan. Radialblättrig, sehr zerbrechlich, gelbbraun, glas- bis fettglänzend, einfachbrechend mit  $n = 1,65$ , D. 2,6, Strich gelb. Wahrscheinlich Oxydationsprod. des Vivianits. — *Flajolotit*, bis faustgroße kompakte oder erdige Knollen, kanariengelb, Zus.  $(\text{FeSbO}_4)_2 + 1,5\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5 + 0,5\text{H}_2\text{O}$ . Mit Nadorit in der Grube Hamman N'Bail bei Djebel Nador in Constantine, Algerien. — *Imerinit*, äußerlich tremolitähnlicher Natronamphibol, winzige Nadelchen mit Phlogopit, Albit, Quarz, Rutil, Sphen und Pyrit in einem metamorphen Kalk bei Ambatoharina auf Madagaskar. Flachsblau bis farblos mit starkem Glasglanz und einem Prismenwinkel von  $124^\circ 42'$ , Härte 5, D. 3,02. Optisch negativ. Chemisch dem Astochit am nächsten, aber durch Sesquioxidgehalt und Fehlen von MnO von demselben abweichend. — *Rosièresit*. Von BERTHIER bereits 1841 analysierte, lange Stalaktiten in der Grube von Rosières bei Carmaux. Im Innern porös, blaßgelb, außen kompakt, blaßharzbraun, D. 2,2, einfachbrechend. Zus.:  $25,5 \text{P}_2\text{O}_5$ ,  $23 \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $10 \text{PbO}$ ,  $3 \text{CuO}$ ,  $38 \text{H}_2\text{O}$ . — *Soumansit*, oktaederähnliche, farblose Krystalle auf korrodiertem Amblygonit in der Zinngrube Montebrias in Soumans. Tetragonal,  $1:0,7672$ , Härte 4,5, D. 2,87, durchsichtig bis durchscheinend, glasglänzend, einachsigt positiv,  $n = 1,55-1,56$ . Fluorophosphat von Al u. Na mit W. oder Hydroxyl.  $31,5 \text{P}_2\text{O}_5$ ,  $36,5 \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $32 \text{Na}_2\text{O} + \text{F} + \text{H}_2\text{O}$ . — *Vilatit*. 1 mm große Kryställchen auf Heterosit aus dem Pegmatit von la Vilate



bei Chanteloube. Monoklin,  $1,6958 : 1 : 0,8886$ ,  $\beta = 90^\circ 33'$ , Härte 3—4, D. 2,745. Durchsichtig bis durchscheinend, glasglänzend, weißer Strich, negative starke Doppelbrechung,  $n = \text{ca. } 1,74$ . Gibt qualitativ die Rkk. eines Mn-haltigen Strengits. Von DESCLOIZEAUX als violetter Hureaulit beschrieben. — *Villiaumit* von der Losinsel Rouma, primärer wesentlicher Bestandteil von Nephelinsyeniten, entweder in xenomorphen Tafeln miarolithische Hohlräume im Feldspat erfüllend oder feinkörnig im Gestein verteilt. NaF, tetragonal, pseudotesseral, vollkommene basische Spaltbarkeit, gute nach (100). Härte 2—2,5, D. 2,79. Doppelbrechung kaum wahrnehmbar,  $n = 1,328$ , Farbe violett. Sehr starker Pleochroismus (bläugelb—dunkelcarmin). In W. l. (Minéralogie de la France et de ses colonies 4; TSCHERMAKS min. u. petr. Mitt. [2] 32. 142—44. Ref. KOEHLIN.) ETZOLD.

**E. H. Solly und G. F. H. Smith, Hatchit.** Nur 5, weniger als 1 mm große Krystalle auf Rathit(?). Wahrscheinlich ein Bleisulfarsenid. Bleigrau. Strich schokoladebraun, triklin,  $0,9787 : 1 : 1,1575$ ,  $\alpha = 116^\circ 53,5'$ ,  $\beta = 85^\circ 12'$ ,  $\gamma = 113^\circ 44,5'$ . (Mineral. Magazine 16. 278—89; TSCHERMAKS min. u. petr. Mitt. [2] 32. 148. Ref. KOEHLIN.) ETZOLD.

**Yohachiro Okamoto, Hokulolit.** Radioaktives Mineral von der Zus.  $\text{PbSO}_4 + \text{BaSO}_4$  von Hokuto Hot Spring, Taiwan, Formosa. Als krystalline Krusten auf Andesitsanden aus h. Quellen abgesetzt. Die Oberfläche der Krusten besteht aus Drusen hypoparallel verwachsener, bis 2,5 mm großer, rhombischer Tafeln mit Pyramidenflächen. Braun, braungelb bis weiß. Strich weiß bis bräunlichweiß. Deutliche basale Spaltbarkeit, undeutliche nach den Prismen. D. 6,1, Härte ca. 3,5. (Beiträge zur Mineralogie von Japan 4. 178—84; TSCHERMAKS min. u. petr. Mitt. [2] 32. 149. Ref. KOEHLIN.) ETZOLD.

**A. S. Eakle, Neocolemanit.** Das von Lang, Los Angeles Co., Californien, stammende Mineral soll sich vom Colemanit optisch und krystallographisch unterscheiden, von HUTCHINSON (Mineralog. Magazine 16. 239) ist aber Identität behauptet worden. (Univ. Calif. Publ. Bull. Dept. Geol. 6. 179—89; TSCHERMAKS min. u. petr. Mitt. [2] 32. 150. Ref. KOEHLIN.) ETZOLD.

**Petterd, Stichtit.** Wasserhaltiges Carbonat von Mg, Cr, Fe. Lilafarbene, blätterige bis dichte MM. in Serpentin in der Nähe von Adelaide Mine bei Dundas in Tasmanien. Identisch damit ist das von HEZNER (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1912. 569; C. 1912. II. 1690) beschriebene chromhaltige Magnesiumhydrocarbonat. (Catalogue of the Minerals of Tasmania. 2. Aufl. 1910. 167; TSCHERMAKS min. u. petr. Mitt. [2] 32. 150—51. Ref. KOEHLIN.) ETZOLD.

**H. Leitmeier, Zur Bestimmung der Schmelzpunkte von Silicaten.** Die abweichenden Angaben über die FF. von Silicaten beruhen auf: 1. Unterschieden in der chemischen Zus. (Erniedrigung des F. durch fremde Beimengungen), 2. der Verschiedenheit der angewandten Methoden, 3. den physikalischen Eigenschaften der Silicate, resp. ihrer Schmelzen. Zu 3. ist zu sagen, daß die Zeittemperaturkurven bei Silicaten keinen Knickpunkt, sondern ein Intervall geben (geringe Schmelzgeschwindigkeit und Viscosität), und daß die Korngröße die Schmelzung beeinflusst. Die Folgen der Einflüsse ergeben sich aus der untenstehenden Tabelle.

Vf. ist der Meinung, daß dem Umwandlungspunkt krystallisiert in amorph eine höhere Bedeutung beizumessen ist als dem amorph-fest in amorph-flüssig. Um das Intervall einzuengen, schien erfolgversprechend, wenn die untere Temp. möglichst lange aufrecht erhalten wurde. Bei Verss. in dieser Richtung ergab sich,

daß eisenfreier Adular vom St. Gotthardt bei  $1145 \pm 5^\circ$  zu schmelzen begann u. nach 48 Stdn. bei dieser Temp. vollständig zähflüssig war. Das Intervall war also vollständig beseitigt. Augit aus Böhmen begann bei  $1145^\circ$  zu schmelzen, die Verflüssigung begann, nachdem  $1150^\circ$  12 Stdn. eingewirkt hatten, u. war nach weiterer 2-stdg. Erhitzung auf  $1160^\circ$  vollständig. Ägirin vom Langesundfjord begann bei  $940^\circ$  zu schmelzen u. wandelte sich nach 12-stdg. Erhitzen vollständig um, jedoch

	Schmelzbeginn		Verflüssigungspunkt	
	feines Korn	grobes Korn	feines Korn	grobes Korn
1. Adular vom St. Gotthardt .	1240	1300	1350	1370
2. Ägirin von Norwegen . .	980	990	1000	1005
3. Hornblende von Lukow (Böhmen) . . . . .	1130	1180	1180	1200
4. Augit (böhm. Mittelgebirge)	1210	1270	1250	1320
5. Labrador von Labrador .	1350	1430	1390	—
6. Calciummetasilicat . . .	1350	1420	1410	—

ohne flüssig zu werden, letzteres geschah nach weiterer 12-stdg. Erhitzung auf  $950^\circ$ . Sehr reiner Labrador begann bei  $1240^\circ$  zu schmelzen, die Verflüssigung begann nach 12-stdg. Einw. von  $1245^\circ$ , erst nach 6-stdg. Erhitzung bei  $1250^\circ$  war die M. zu einem zähen Glas geschmolzen. Diopsid aus dem Zillertal ( $1,53 \text{ FeO}$ ) begann bei  $1260^\circ$  zu schmelzen, nach 24-stdg. Erhitzung bei  $1270^\circ$  war keine Verflüssigung eingetreten. Erst bei  $1290^\circ$  gelang nach 12 Stdn. die Verflüssigung. Fast eisenfreier Diopsid vom Greiner begann bei  $1295^\circ$  nach 24-stdg. Erhitzen zu schmelzen, war bei  $1310^\circ$  nach 12 Stdn. umgewandelt und bei  $1320^\circ$  nach 24 Stdn. fl. geworden. Künstlicher Diopsid begann nach 24-stdg. Erhitzung auf  $1295^\circ$  und weiterer 12-stdg. auf  $1305^\circ$  zu schmelzen, wandelte sich bei  $1315^\circ$  in 12 Stdn. um und wurde nach 24 Stdn. bei  $1320^\circ$  fl. Diese mit feinem Pulver vorgenommenen Verss. zeigen, daß sich durch die Versuchsdauer das Intervall verkürzen läßt. (TSCHERMAKS min. u. petr. Mitt. [2] 31. 536—44.) ETZOLD.

H. Michel, *Über Meerschaum*. ZAMBONINI (Atti R. Acc. d. sc. Fisiche e Mat. di Napoli 16. 1; C. 1910. I. 2029) hat sich durch seine Auffassung des Meerschaums als Adsorptionsverb. in Gegensatz zu allen denen gesetzt, die dem Meerschaum einen stöchiometrischen W.-Gehalt zuschreiben. Es wurde versucht, durch optische und Färbungsmethoden Klarheit zu schaffen. Die Unters. mehrerer Vorkommnisse mit dichter Struktur zeigte, daß der Meerschaum von Brussa, Eskischehir, Theben in Griechenland, Branešci und Kremna in Bosnien, Hrubšitz in Mähren einen übereinstimmenden, gut charakterisierten Anteil besitzen. Es ist ein dicht u. verworren verfilztes Fasermineral (optische Eigenschaften im Original), das identisch sein könnte mit dem Parasepiolith ( $\text{H}_4\text{Mg}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) FERSMANNS. In der Tat hat der Tempelsteiner Parasepiolith dieselben optischen Eigenschaften, dabei aber einen der geforderten Menge entsprechenden W.-Gehalt, was bei den Meerschaumarten nicht der Fall ist. Demnach könnte man im Meerschaum noch einen 2. Anteil vermuten, und tatsächlich zeigen sich zwischen den Fasern isotrope Partien, zu deren Feststellung mit dem EHRlich'schen Triacidgemisch Methylenblau-Säurefuchsin angefärbt wurde. Dabei färbt sich der isotrope Anteil intensiv basophil an (blau) u. überdeckt die bedeutend schwächere, oxyphile Anfärbung des Faserminerals. Der isotrope Anteil stellt also ein Gel dar. Wir haben demnach im dichten Meerschaum einen kristallinen und einen kolloidalen Anteil, und Wasser ist vorhanden im Fasermineral, im kolloidalen Anteil und capillar absorbiert zwischen

den Fasern, muß also in wechselnden Mengen gefunden werden. Vielleicht darf man vermuten, daß der krystallisierte Meerschaum auch einen Kolloidgehalt hat, der aber gegenüber dem krystallinen Anteil stark zurücktritt. (TSCHERMAKS min. u. petr. Mitt. [2] 32. 174—75.) ETZOLD.

**K. A. Redlich**, *Färbemittel des Talkes*. Vf. macht darauf aufmerksam, daß (im Gegensatz zu DOELTER) die intensiv saftgrüne Färbung mancher Talke nicht nur in der Nähe von Serpentin, sondern oft auch weit entfernt von solchen durch Chrom bewirkt wird. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1914. 65—66. 1/2. Prag.) ETZOLD.

**E. Dittler**, *Die Schmelzpunktkurve von Kalinatronfeldspäten*. Es stellt sich heraus, daß F. des Albitsilicats durch Zusatz von Orthoklassilicat erniedrigt wird und umgekehrt. Das Minimum liegt zwischen 56—60 Ab und 43—40 Or (den eutektischen Feldspäten J. H. L. VOGTS). Zwischen den Grenzmischkrystallen 72 Or : 28 Ab und 12 Or : 88 Ab zeigen die Feldspäte auch bei vollständigem Fehlen der 3. Komponente (Anorthit) Schmelzdifferenzen bis zu 40°, so daß eine Mischungslücke, wenn sie wirklich existierte, viel kleiner angenommen werden müßte. Wahrscheinlich ist, daß hier eine kontinuierliche Mischungsreihe mit Minimum vorliegt. (TSCHERMAKS min. u. petr. Mitt. [2] 31. 513—22. Wien.) ETZOLD.

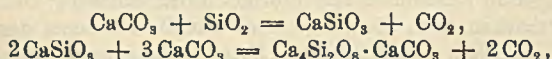
**J. W. Gregory**, *Batchelorit*. Wasserhaltiges Al-Silicat in grünen, blätterigen oder schieferigen MM., als Knollen im Schiefer der Mount Lyell Mine. Härte 4, D. 3,3, Zus. 49,4 SiO<sub>2</sub>, 45,1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5,6 H<sub>2</sub>O. Früher für Pyrophyllit gehalten. (Catalogue of the Minerals of Tasmania, 2. Aufl. 1910. 22; TSCHERMAKS min. u. petr. Mitt. [2] 32. 147. Ref. KOEHLIN.) ETZOLD.

**R. Koechlin**, *Über Bastnäsit, Tysonit und einen merkwürdigen Euklaskrystall*. Vf. faßt seine früheren Beobachtungen (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1912. 353) u. die LACROIX' (Bull. Soc. franç. Minéral. 35. 108; C. 1912. II. 864) über den Bastnäsit von Madagaskar zusammen und erörtert durch Messung von Winkeln, Feststellen der Spaltbarkeit usw. die Frage nach den Beziehungen des Bastnäsits zum Tysonit, ohne zu einem abschließenden Urteil gelangen zu können. — An dem Euklas, dessen Fundort nicht bekannt ist, wurden Winkelmessungen ausgeführt. (TSCHERMAKS min. u. petr. Mitt. [2] 31. 525—36.) ETZOLD.

**F. Becke**, *Intrusivgesteine der Ostalpen*. Innerhalb der im weiteren Sinne granitischen Intrusivgesteine lassen sich nach Auftreten, Mineralbestand u. Struktur 3 Gruppen unterscheiden: Tonalitgesteine, Zentralgneis und alte Granitgneise. Die Analysen derselben werden auf folgende Weise durch Diagramme miteinander verglichen: Jene Modifikation des OSANNschen Dreiecks wird verwendet, in der die molekularen Mengen gezählt werden von  $A_0 = (K, Na)AlO_2$ ,  $C_0 = CaAl_2O_4$ ,  $F_0 = (Ca, Mg, Fe)_2O_2$ , deren Verhältnis  $A_0 : C_0 : F_0 = a_0 : c_0 : f_0$ . Die Summe  $a_0 + c_0 + f_0$  ist gleich 10 gesetzt. Unter dieses modifizierte OSANNsche Dreieck ist eine Vertikalprojektion gezeichnet, in der die Molekularprocente SiO<sub>2</sub> eingetragen sind. Die Vertikalebene entspricht der von  $A_0$  ausgehenden Höhenlinie des Dreiecks. Bei der gewählten Zählungsart der Oxyde ist der Sättigungsgrad SiO<sub>2</sub> ausgedrückt in Molekularprozenten SiO<sub>2</sub>, proportional der Abszisse  $a_0$  u. sinkt von 75 bei  $a_0 = 10$  herab auf 50 bei  $a_0 = 0$ . Auf diese Art läßt die Vertikalprojektion sofort erkennen, ob ein Gestein über- oder untersättigt ist mit SiO<sub>2</sub>. Wegen der erzielten Resultate wird auf das Original verwiesen. (TSCHERMAKS min. u. petr. Mitt. [2] 31. 545—58. Wien.) ETZOLD.

**P. Niggli**, *Über Gesteinsserien metamorphen Ursprunges*. In einem geotektonischen Bezirk sind die physikalisch-chemischen Verhältnisse während der Gesteinsmetamorphose einander sehr ähnlich, zum mindesten voneinander abhängig. Die entstandenen Gesteine sind zu einer Serie zu vereinigen, wenn sie durch Übergänge verbunden sind, sich in Struktur und Textur gleichen und mineralogisch u. chemisch gewisse gemeinsame u. gewisse kontinuierlich sich ändernde Beziehungen besitzen. Die Gesteinsverwandtschaft ist somit durch die Gesetze der theoretischen Chemie begründet. Innerhalb gewisser Mengungsverhältnisse müssen bei den im geotektonischen Bezirk gegebenen Bedingungen alle divarianten (gesteinsbildenden) Kombinationen einer bestimmten Umsetzungsgleichung resultieren. Zu erörtern ist nun, durch welche Umstände die Varianz der Phasenkomplexe bedingt ist. Dieser Erörterung legt Vf. das System  $RO, SiO_2, CO_2$  zugrunde u. behandelt dasselbe nach der Phasenregel, nach welcher je drei Phasen dieser Stoffe in einem bestimmten Temperaturdruckfeld nebeneinander existenzfähig sind. In einer Dreiecksprojektion bilden dann die Phasen  $SiO_2, CO_2, RCO_3, RSiO_3$  und  $R_2SiO_4$  die Ecken eines Fünfeckes, in welchem aber ein Winkel  $180^\circ$  beträgt, indem  $SiO_2, RSiO_3$  u.  $R_2SiO_4$  auf einer Geraden liegen. Algebraisch werden hierauf alle denkbaren Dreiphasenkomplexe ermittelt. Im übrigen muß auf das Original verwiesen werden. (TSCHERMAKS min. u. petr. Mitt. [2] 31. 477—94. Zürich.) ETZOLD.

**V. M. Goldschmidt**, *Zu Herrn P. Niggli's Abhandlung: Über metamorphe Gesteinsserien*. Die im vorsteh. Ref. angedeuteten Überlegungen sind nicht einwandfrei, denn in der Kombination  $SiO_2, RSiO_3, R_2SiO_4$  liegt eine solche aus nur zwei Stoffen  $RO$  u.  $SiO_2$  vor, die kein Stabilitätsfeld hat, sondern längs einer Umwandlungskurve mit eindeutig verknüpften Drucktemperaturwerten stabil ist. Diese Umwandlungskurve entspricht der Rk.:  $R_2SiO_4 + SiO_2 = 2RSiO_3$ . Für die von NIGGLI angewendete Ableitungsweise möchte man lieber folgende Phasen benutzen:  $SiO_2$  (Quarz),  $CaSiO_3$  (Wollastonit),  $CaCO_3$  (Kalkspat),  $Ca_4Si_2O_8 \cdot CaCO_3$  (Spurrit) u.  $CO_2$ . Ob darin ein Quintupelpunkt realisierbar ist, hängt davon ab, ob die Kurven der Kohlensäuretenion bei den 2 Rkk.:



einen Schnittpunkt besitzen; der Quintupelpunkt entspräche einem solchen Schnittpunkt. (TSCHERMAKS min. u. petr. Mitt. [2] 31. 695—96.) ETZOLD.

**J. E. Hibs**ch und **F. Seemann**, *Geologische Karte des böhmischen Mittelgebirges. Blatt 9. Leitmeritz-Triebtsch*. In den beigegebenen Erläuterungen befinden sich folgende neue Gesteinsanalysen: *Kalkmergel* der Scaphitenzone, *Leucitbasalt* vom kleinen Radischken, *Glastephrit* vom Rabenstein, *zeolithisierter Tephrit* vom Fuchsberg, *Lößlehm* westlich von Leitmeritz. Die Eruptivgesteine werden in ein

	$SiO_2$	$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$	$CaO$	$MgO$	$K_2O$	$Na_2O$	$H_2O$
1.	48,217	18,810	—	10,040	—	1,419	0,395	21,471
2.	48,73	19,89	—	5,45	—	7,36	2,31	16,26
3.	51,31	18,31	—	4,94	—	6,96	2,37	16,12
4.	38,440	31,480	—	13,600	—	—	3,534	12,930
5.	36,90	31,83	—	13,66	—	0,72	4,01	13,36
6.	65,11	18,72	—	0,38	0,31	12,87	1,26	0,50
7.	61,46	18,58	1,48	0,60	0,25	15,73	1,93	0,75

OSANNSches Dreieck eingetragen. Besondere Beachtung wird den Zeolithen gewidmet. Der *Chabasit* (am schönsten im Sodalithtephrit südwestlich Rübendörfel)

ergibt als Mittel aus 10 vorhandenen Analysen die Zahlen unter 1., hat die Formel  $R_3^{II}Al_3Si_{13}O_{38} + 19H_2O$  und D. 2,096. — *Phillipsit* vom Eulenberg hat die Zus. 2. (farblos, bezw. 3. (rosa). — *Thomsonit* vom Eulenberg bei Schüttenitz hat D. 2,388 und nach SOCHLA die Zus. 4., nach B. ERBEN 5. — Schließlich liefert der *Sanidin* vom Eulenberg die Zahlen 6 (ORTMANN) und 7 (HANUSCH). (TSCHERMAKS min. u. petr. Mitt. [2] 32. 1—128.) ETZOLD.

**M. Gläser, Das Mineralwasser von Deutsch-Jaßnik.** Die Hermaquelle (1) hatte 8° bei der Lufttemp. von 6,2° u. in 10000 g 22,6984 g = 11480,1 cem freie CO<sub>2</sub> (bei 0° und 760 mm Druck). Die Erzherzogin Zitaquelle (2) wies bei 26,5° Lufttemp. eine Temp. von 8,3° auf und enthielt in 10000 g 24,1074 g = 12192,8 cem (bei 0° u. 760 mm Druck) freie CO<sub>2</sub>. Im Original sind die Oxyde auf Salze und Ionenprocente umgerechnet. D. bei Quelltemp. für 1. 1,00172, für 2. 1,00114. Im folgenden ist der g-Gehalt von 10000 g W. angegeben:

	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Li <sub>2</sub> O	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	SiO <sub>2</sub> (gebunden)	CO <sub>2</sub>
1.	0,0905	0,0410	0,0012	0,4513	0,0926	0,0032	0,0247	Sp.	0,4450	0,5024
2.	0,1253	0,0437	0,0010	0,9987	0,1209	0,0031	0,0101	Sp.	0,4924	0,9456
	SO <sub>3</sub>	Cl	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Org. Subst.	Fester Rückstand	direkt bestimmt				
1.	0,0577	0,0368	0,0048	0,0472	1,7984	1,7896				
2.	0,1072	0,0542	0,0038	0,0303	2,9363	2,9287				

(TSCHERMAKS min. u. petr. Mitt. [2] 31. 659—62. Bielitz.)

ETZOLD.

**H. Michel, Die Feldspate der Meteoriten.** Die zusammenfassende Arbeit bringt namentlich neue optische Bestst., eine neue Analyse des Eukrits von Jonzac und gelangt zu folgenden Resultaten: Bei den Eukriten herrscht große Übereinstimmung im Anorthitgehalt (84—91%) der Plagioklase, sowie im Auftreten u. der Verteilung der Einschlüsse. Undulöse Auslöschung, anomale Doppelbrechung, Körnerzerfall, Deformationen, Verwerfungen usw. werden auf Erhitzung zurückgeführt. In den Eukriten scheinen Anorthit und Pyroxen annähernd ein Eutektikum zu bilden, woraus sich die große Strukturähnlichkeit erklärt. Es sind grobe Brockentuffe, in denen die primär struieren Partien vorherrschen. Die untersuchten Howardite, welche stärkere Zertrümmerung aufweisen, zerfallen in olivinführende und olivinfreie, sie stammen daher von verschiedenen Gesteinen. In den feldspatarmen bis feldspatfreien bronzitischen Gemengen tritt ein erheblich saurerer Plagioklas auf mit ca. 25% Anorthit. Bei den Chondriten ergab sich große Konstanz im Anorthitgehalt der Plagioklase, die den schwarzen Chondriten fehlen und in den weißen bis grauen das letzte Ausscheidungsprod. bilden. Das Glas der Chondrite scheint den Plagioklas zu ersetzen und etwa dessen Zus. zu haben, so daß die Analyse keinen sicheren Schluß auf die Zus. gestattet. Ist die chemische Übereinstimmung mit einem Plagioklas wahrscheinlich, so wird für das Glas die Bezeichnung *Maskelynit* vorgeschlagen (Maskelynitligoklas, Labradormaskelynit). Die Pallasite und Siderophyre sind plagioklasfrei, die Grahamite und Mesosiderite plagioklasführend. Bei diesen Gruppen macht sich im Anorthitgehalt der Plagioklase eine Zweiteilung bemerkbar. Einige Grahamite und ein Mesosiderit haben Plagioklas mit 92—96%, andere Grahamite solchen mit 87% Anorthit. Die optischen Bestst. der Zus. der Plagioklase sind im Original einzusehen. (TSCHERMAKS min. u. petr. Mitt. [2] 31. 563—658. Wien.) ETZOLD.

## Analytische Chemie.

**J. N. Pring**, *Der Nachweis und die Bestimmung von Ozon, Stickstoffperoxyd und Wasserstoffperoxyd in starker Verdünnung.* Die Rk. von KJ mit Ozon, Wasserstoffperoxyd u. Stickstoffperoxyd ist eingehend untersucht worden. Bei Ozon ist die Menge der verschiedenen Prodd. Funktion der Konzentration des Gases und der Gesamtmenge. Mit sehr verd. Gas entsteht kein Jodat, sondern nur Hypojodit u. freies Jod, kein Kaliumhydroxyd. Indessen bleibt bei Temp. unter  $-24^{\circ}$ , dem kryoskopischen Punkte des Reagenses, das Verhältnis nicht dasselbe. Mit Stickstoffperoxyd entsteht bei der Rk. in jeder Verd. des Gases hauptsächlich Jodat. In Ggw. einer s. Lsg. von KJ zeigt Stickstoffperoxyd selbst, wenn es nur in Spuren vorhanden ist, die Eigenschaft an der Luft aus dem Reagens kontinuierlich Jod frei zu machen. *Wasserstoffperoxyd* reagiert in großer Verd. mit KJ ähnlich wie Ozon, jedoch unterscheiden sich diese Gase deutlich durch ihr Verh. gegen Titansäure. (Chem. News 109. 73—75. 13/2. Elektrochem. Lab. Univ. Manchester.)  
JUNG.

**Ernest Martin**, *Neue Methode der Bestimmung von Schwefel in den Pyriten.* (Vgl. S. 425.) Die Angabe, daß, wenn eine Lsg. Barytwasser, Natronlauge u. suspendiertes Bariumsulfat enthält, beim Einleiten eines  $\text{CO}_2$ -Stromes bis zur vollständigen Bicarbonatation des Natriums, in der Lsg. weder Sulfate, noch Baryt oder höchstens Spuren von Baryt vorhanden sind, bleibt nur so lange genau, als die Anfangslsg. genügende Mengen Natron enthält; enthält sie nur Barytwasser, so würde dieser nach der Carbonatation des  $\text{BaCO}_3$  durch den Überschuß von  $\text{CO}_2$  gel. bleiben; das in Lsg. gehaltene  $\text{BaCO}_3$  würde bei der Titration die erforderliche Menge S. vermehren, und man erhielte ein etwas zu hohes Resultat an Schwefel. — Die *Pyritaschen* sind im allgemeinen ärmer an Schwefel; man hätte am Schluß zu wenig NaOH, wodurch nicht vermieden werden könnte, daß eine beträchtliche Menge  $\text{BaCO}_3$  in Lsg. bleibt. Um dieses zu verhindern, fügt man eine bekannte Menge  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  zu, und zwar wegen der Endtitration mit  $\frac{1}{2}$ -n. HCl in Form einer bereitgehaltenen Lsg. von  $\frac{1}{2}$ -n.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Erst nach der Addition des Barytwassers fügt man 20 ccm dieser  $\frac{1}{2}$ -n. Alkalilsg. zu, zieht diese 20 ccm vom gebrauchten Säurevolumen ab, multipliziert diese Differenz mit 0,008 und erhält die Menge Schwefel in der Probe. — Es werden dann noch einige ergänzende Hinweise zum Gelingen dieser volumetrischen Best. gegeben. (Moniteur scient. [5] 4. I. 86. Febr.)  
BLOCH.

**Henry P. Stevens**, *Die Bestimmung des Schwefels in Kautschuk.* Ein in seiner Größe wechselnder Verlust an Schwefel wird während der Oxydation von Kautschukprodd. mit  $\text{HNO}_3$  durch die B. flüchtiger Substanzen, welche Schwefel enthalten, hervorgerufen. Dieser Verlust ist nicht nur bei Acetonextrakten, sondern auch bei Best. des Gesamtschwefels, sowohl in vulkanisierten als nicht vulkanisierten Gemischen zu bemerken. Derartige flüchtige Produkte werden zwecks Best. als Bariumsulfat dadurch zurückgehalten, daß man die entweichenden Gase durch eine Lsg. von Kalilauge, Salpetersäure oder auch nur W. leitet, wenn dieses schnell darauf mit Salpetersäure oxydiert wird. Oder für allgemeineren Gebrauch können die flüchtigen, schwefelhaltigen Prodd. dadurch zurückgehalten werden, daß man das Gefäß, in welchem man die Oxydation vollzieht, mit einem geeigneten Kühler versieht. Als solche werden vorgeschlagen ein 300 ccm-Kjeldahlkolben mit 6 Zoll-Kühler oder ein 500 ccm-Kolben mit 12 Zoll-YOUNGS Fraktionierkolonne mit eingeschliffener Glasverbindung. (The Analyst 39. 74—78. Febr. 1914. [3/12. 1913].)  
BLOCH.

**J. Bodnár**, *Nachweis und annähernd genaue Bestimmung von Thiosulfatspuren im Sulfit.* (Vgl. S. 184.) Wenn man Silbernitrat mit einer Sulfitlsg. versetzt, welche auch Thiosulfat enthält, bekommt man keinen rein weißen Nd. von Silbersulfit, sondern es scheidet sich, je nach der Menge des Thiosulfats, im Sulfit ein lichtgelber, brauner oder, wenn viel Thiosulfat zugegen ist, ein schwarzer Nd. aus. 0,3 cem  $\frac{1}{50}$ -n. Natriumthiosulfatlsg. ( $= 0,000948 \text{ g} = 0,18\%$ ) kann man in 5 cem 10%ig. Natriumsulfitlsg. nachweisen, welches, in Natriumsulfit mit 7 Mol. Krystallwasser umgerechnet, 0,09% Natriumthiosulfat entspricht. Das Auftreten der Graufärbung zeigt 0,032% Thiosulfat in Krystallwasser enthaltendem Natriumsulfit an. — Auf diese Proportionalität der Farbintensität mit dem Gehalt an Thiosulfat kann man eine annähernd genaue Best. von Spuren Thiosulfat in irgendeinem Sulfit gründen. (Chem.-Ztg. 38. 146—47. 31/1. Chem. Lab. Ungar. pflanzenphysiol. u. phytopathol. Inst. Magyaróvár.)  
BLOCH.

**Jay**, *Zur Bestimmung der Borsäure in den Nahrungsmitteln oder anderen Substanzen.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 121. 896; C. 96. I. 192.) Prioritätsansprüche des Vfs. gegenüber BERTRAND und AGULHON, S. 427. (C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 357—58. [2/2.\*])  
DÜSTERBEHN.

**Otto Vogel**, *Thurneissers Flammenfarben zur Unterscheidung der Metalle.* Bereits LEONHARDT THURNEISSER ZUM THURN hat auf charakteristische Flammenfärbungen hingewiesen u. in seinem 1572 gedruckten Buche „Pison“ eine Anleitung in Versen zur Erkennung der verschiedenen Metalle nach der Flammenfärbung gegeben. Die Anregung dazu mag er wohl von GEORG AGRICOLA empfangen haben, welcher in seinem Werke „De re metallica“ (1556) gleichfalls auf die Flammenfärbung als Erkennungszeichen hinweist. (Chem.-Ztg. 38. 180. 5/2. Düsseldorf.)  
BLOCH.

**Hari Pada Bhattacharyya**, *Eine genaue Methode zur Analyse von Aluminium.* Es wird ein genauer Analysengang für Aluminium mitgeteilt, bei welchem Kieselsäure bestimmt wird durch Lösen in  $\text{HNO}_3$  (D. 1,45), Eindampfen, Aufnehmen des kalten Rückstandes mit  $\text{HCl}$ , Abfiltrieren u. Behandlung des Rückstandes mit  $\text{HF}$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in üblicher Weise. Eisen wird mit  $\text{NH}_3$  gefällt und gravimetrisch bestimmt. Kupfer wird im Filtrat von  $\text{SiO}_2$  mit  $\text{H}_2\text{S}$  gefällt und als  $\text{CuO}$  gewogen. Aluminium wird im Filtrat von Kupfersulfid mit  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  aus neutraler Lsg. gefällt und als  $\text{AlPO}_4$  gewogen; Zink im ammoniakalischen Filtrat von dem Aluminiumphosphat gefällt und als  $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  gewogen; Natrium wird in bekannter Weise bestimmt. Kohlenstoff kann durch den Natrium-Kupferchloridprozeß bestimmt werden. (Chem. News 109. 38. 23/1. Gun and Shell Factory. Ishapore Bengal.)  
JUNG.

**G. Fendler**, *Kritische Bemerkungen zu der Eisenbestimmung nach Neumann.* Bei der NEUMANNschen Methode zur Best. kleiner Eisenmengen (Ztschr. f. physiol. Ch. 37. 115; C. 1902. I. 1422) wird die betreffende Fl. unter Säurezusatz verascht, in der Aschenlsg. das Fe mit einer Zinkammoniumphosphatfällung niedergeschlagen u. im Nd. jodometrisch bestimmt. Hierbei ergeben sich zahlreiche schwerwiegende Fehlerquellen, wie Verdünnungsgrad, Säuregehalt,  $\text{KJ}$ -Gehalt, Phosphatgehalt, Titerstellung der Thiosulfatlsg. etc. Wie Vf. zeigt ist von allergrößtem Einfluß der Gehalt der Asche an Erdalkaliphosphaten. Hierbei versagt die NEUMANNsche Methode vollständig. Bessere Resultate wurden mit dem Verf. nach EDELSTEIN und CSONKA (Biochem. Ztschr. 38. 14; C. 1912. I. 933) erhalten. (Ztschr. f. physiol. Ch. 89. 279—88. 13/2. [20/1.] Berlin. Chem. Abt. des Unters.-Amtes der Stadt.)  
GRIMME.

**C. Russo**, *Neue Reduktionsmaßanalyse der Ferrisalze*. Die Titrimetrie von Ferrisalzen durch Reduktion mittels  $\text{SnCl}_2$  hat in der von UELSMANN (Ztschr. f. anal. Ch. 16. 50) vorgeschlagenen Form den Nachteil, daß konzentrierte Ferrisalzlgg. erforderlich sind, und daß sich das Verschwinden der gelben Färbung der Lsg. nur bei Tageslicht beobachten läßt. Vf. gibt eine von diesen Nachteilen freie Modifikation der Methode an, wobei *Methylenblau* als Indicator benutzt wird. Der Farbstoff wird von freiem  $\text{SnCl}_2$  unter B. der Leukoverb. entfärbt; dagegen ist er beständig, solange das vorhandene Ferrisalz das hinzugefügte  $\text{SnCl}_2$  wegoxydiert. Da auf die Färbung und Entfärbung der Lsg. Ferrosalze u. freie SS. von Einfluß sind, so wird deren Einfluß besonders studiert, und die zulässigen Konzentrationsgrenzen werden angegeben. Bei 10% freier Salzs. kann man bis 2 g MOHRsches Salz in 100 bis 50 ccm Fl. bringen, ohne daß die beim Kochen eintretende Entfärbung des Methylenblaus darunter leidet. Bei der Ausführung der Titration wird die mäßig angesäuerte Ferrisalzlgg. zum Kochen erwärmt und mit zwei Tropfen 10%ig. Methylenblaulsg. gefärbt. Man erwärmt bis zur vollständigen Austreibung der Luft und fügt Tropfen für Tropfen  $\text{SnCl}_2$ -Lsg. zu, bis man eine Abschwächung der Färbung bemerkt. Dann läßt man einige Minuten kochen, und die etwa noch verbleibende schwache Färbung wird durch einen letzten Tropfen der  $\text{SnCl}_2$ -Lsg. beseitigt. Die Proportionalität zwischen Ferri- und Stannosalz wird durch eine Reihe von Verss. kontrolliert. Die Leistungsfähigkeit der Methode wird mit derjenigen der Titration von Fe-Salzen mittels  $\text{KMnO}_4$  verglichen. In einem Falle liefert die Methode des Vfs. 19,92% Fe, die  $\text{KMnO}_4$ -Methode 20,04%. Als besonderer Vorteil wird noch hervorgehoben, daß man die Bestst. an der gleichen Fl. wiederholen kann, nachdem man das Ferrosalz durch  $\text{H}_2\text{O}_2$  neuerdings oxydiert hat. (Gazz. chim. ital. 44. I. 1—8. 18/1.) BYK.

**C. Russo und G. Sensi**, *Neue Reduktionsanalyse der Nitrate, Chlorate und Peroxyde*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Titration von Ferrisalzen mit  $\text{SnCl}_2$  u. Methylenblau läßt sich zur Best. aller derjenigen Substanzen verwenden, die Ferrosalze quantitativ zu Ferrisalzen oxydieren. In einigen Fällen, wie den im Titel genannten, ist diese Methode bequemer als die sonst üblichen. Zur Titration der Nitrate dienen zwei Kolben, ein erster von 500 ccm mit doppelt durchbohrtem Stopfen, durch dessen erste Öffnung ein indifferentes Gas,  $\text{CO}_2$ , eintritt, während die zweite Öffnung zu dem zweiten 300 ccm haltenden Kolben führt. Dieser enthält 120 ccm W. und einige Tropfen mit  $\text{SnCl}_2$  reduzierte Methylenblaulsg. Nachdem die Luft vollständig vertrieben ist, bringt man in den ersten Kolben 3 g MOHRsches Salz, 10 ccm konzentrierte Salzsäure und das Nitrat und erwärmt den Inhalt beider Kolben bis zur Vollendung der Oxydation; hierauf läßt man den Inhalt des zweiten Kolbens in den ersten zurücksaugen und titriert das gebildete Ferrisalz mit  $\text{SnCl}_2$ . Die Resultate stimmen auf 0,2%. Bei Best. der Chlorate ist die Anwesenheit von Luft über der ausgekochten Fl. ohne Bedeutung, wodurch sich das Verf. vereinfacht. Auch bei der Analyse von  $\text{MnO}$ , wurde zum ausgekochten W. einfach MOHRsches Salz, Braunstein und Salzsäure gegeben, gekocht und nach Klärung der Fl. mit  $\text{SnCl}_2$  u. Methylenblau titriert. Die erhaltenen Werte stimmen auf 0,2% mit den Titrationen mittels Oxalsäure überein. Für die Unters. von  $\text{PbO}_2$  und *Mennige* ist die Methode zwar anwendbar, aber bietet keine Vorzüge vor älteren Methoden. (Gazz. chim. ital. 44. I. 9—15. 18/1.) BYK.

**William B. Price**, *Schnellbestimmung von Kupfer in Stahl, Gußeisen und Stahlliegierungen*. 3—5 g der Probe werden in einer Mischung von 60 ccm W. u. 7 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (D. 1,84) gel., in die Lsg. bringt man aufrecht stehend ein Stück Al-Blech und erhitzt 25 Min. lang. Das ausgeschiedene Cu wird mit W. auf ein



Filter von 11 cm Durchmesser gebracht, das Al wird mit 8 ccm  $\text{HNO}_3$  (D. 1,42) + 15 ccm W. aufgeköcht und mit dem Filter + Cu solange erhitzt, bis das Filter zerfallen ist. Filtrat nach Versetzen mit 2 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (D. 1,84) mit 2 Amp. und 2 Volt  $1\frac{1}{4}$  Std. und Verwendung von Gitterkathode u. -anode elektrolysieren. Vf. bringt zahlreiche Belege für die Brauchbarkeit seiner Methode. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 170—71. Februar. 1914. [25/10. 1913.] Waterbury, Conn.)

GRIMME.

**E. Herzfeld**, *Versuche mit Triketohydrindenhydrat. Eine Methode zur quantitativen Bestimmung der  $-\text{NH}_2\cdot\text{COOH}$ -Gruppe.* Die Farbrk. der Aminosäuren mit Triketohydrindenhydrat (Ninhydrin) läßt sich sehr viel empfindlicher gestalten, wenn man die Lsg. der zu prüfenden Substanz zusammen mit dem Reagens zur Trockene verdampft und den gefärbten Rückstand dann mit A. aufnimmt. Unter diesen Bedingungen ist die Rk. für Abbauprod. der Eiweißkörper durch Proteolyse durchaus charakteristisch. Eine Störung ist nur durch Ammoniak u. Ammoniumcarbonat und vor allem Ammoniumoxalat möglich, deren Abwesenheit vorher sicherzustellen ist. Auch die von NEUBERG (S. 52) untersuchten Verb. kommen in Betracht. Beschränkt man sich aber auf die Prodd. der Proteolyse, so scheiden diese Substanzen als nicht oder mindestens in nicht genügender Menge auftretend aus.

Die Rk. ist äußerst empfindlich. Zum Nachweis von Glykokoll oder Alanin genügen 0,0005 mg, was, bei Aufnahme mit 20 ccm A., einer Verdünnung von 1:4000000 entspricht. Die Rk. hat sich als sehr geeignet zur quantitativen, spektrophotometrischen Best. des Gehaltes einer Lsg. an  $-\text{NH}_2\cdot\text{COOH}$  erwiesen. Die Extinktionskoeffizienten sind proportional der Menge der Aminosäuren und der Quotient der Extinktionskoeffizienten durch die Menge der  $\text{NH}_2\cdot\text{COOH}$ -Gruppen ist ebenfalls eine ziemlich konstante Zahl. Sie beträgt, bezogen auf je 1 mg Aminosäure, 0,046. Man hat daher nur den Extinktionskoeffizienten zu bestimmen und durch 0,046 zu dividieren, um den Prozentgehalt an  $-\text{NH}_2\cdot\text{COOH}$  zu finden. Einige Bestst. an verschiedenen Eiweißkörpern und Eiweißderivaten zeigen, daß die Menge der mit Ninhydrin reagierenden Körper von den Peptonen über die Albumosen bis zu den Eiweißkörpern stetig abnimmt; auch diese selbst reagieren noch schwach positiv.

Eine Reihe von Bestst. galt der Menge der  $\text{NH}_2\cdot\text{COOH}$ -Gruppen im Dialysat der Sera von normalen u. graviden Personen vor und nach Einw. auf verschiedene Eiweißkörper, insbesondere auf Placentapepton. Die Arbeitsweise entsprach den von ABDERHALDEN gegebenen Vorschriften. Es ergaben sich sehr deutliche Ausschläge schon allein beim Vergleich der Farbintensitäten, noch schärfer bei der spektrophotometrischen Best. Schon das Serum der Graviden für sich gab höhere Werte als das der normalen. Auch normale Sera enthalten abbauende Fermente, doch sind diese im Serum der Graviden regelmäßig vermehrt. Es scheint demnach, als ob es sich bei der ABDERHALDENSchen Schwangerschaftsk. nicht um eine spezifische Wirkung handelt, sondern lediglich um die Vermehrung schon normal vorhandener abbauender Fermente. (Biochem. Ztschr. 59. 249—59. 30/1. 1914. [18/12. 1913.] Zürich. Chem. Lab. d. Med. Univ.-Klinik.)

RIESSER.

**Henry Cobden Haslam**, *Trennung von Proteinen. Teil III. Globuline.* (Teil I: Journ. of Physiol. 32. 267; C. 1905. I. 1656; Teil II: Journ. of Physiol. 36. 164; C. 1908. I. 740.) Im Ochsen Serum existieren zwei in halbgesättigter Ammoniumsulfat-, gesättigter Magnesiumsulfat- oder Natriumchloridlsg. unl. Proteine: das wasserunlösliche *Globulin* und das wasserlösliche *Pseudoglobulin*. Eine weitere Trennung beider Körper durch Fraktionierung mit Salzen und W. ist unmöglich, die Zwischenfraktionen sind Mischungen beider Globuline. Globulin enthält Phos-

phor oder ist mit einem phosphorhaltigen Körper eng verbunden, denn man findet stets ungefähr 0,1% P. Die Hälfte dieses Betrages stammt aus einem fettartigen, lecithinähnlichen Körper, der zu 8–10% im pseudoglobulinfreien Globulin enthalten ist. Es gelingt nicht, diesen Körper durch längere Behandlung mit SS., Alkalien oder Salzen vom Globulin abzutrennen, dagegen läßt er sich aus getrocknetem Globulin mit A. extrahieren. Pseudoglobulin enthält keinen Phosphor. Die Ggw. von P gibt also ein Mittel an die Hand, die quantitative Trennung der beiden Globuline zu verfolgen. Wiederholte Fällungen von Globulin bei konstantem Volumen ergeben schließlich Filtrate, in denen der Globulingehalt konstant ist. Man kann auf diese Weise die beiden Globuline quantitativ trennen. (Biochem. Journ. 7. 492–516. Oktober [27/7.] 1913. Patholog. Lab. Cambridge.) FRANCK.

**Fr. Sachs**, *Differenzen in der Analyse von Rohzuckern*. Die Handelsanalyse des Rohzuckers erstreckt sich auf 4 Bestst.: Best. der Saccharose durch direkte Polarisation; des Invertzuckers, wenn vorhanden; der Asche, nach Zusatz von  $H_2SO_4$  mit Abzug von  $\frac{1}{10}$  des Ergebnisses; des Wassergehaltes. Zur Feststellung der Unterschiede in den Ergebnissen dieser Bestst. bei verschiedenen Handelschemikern sind durch „The Sugar Association of London“ seit 1911 alle 3 Monate je 2 möglichst genau gemischte Zuckerproben an etwa 30 englische, deutsche, österreichisch-ungarische, belgische und holländische Handelschemiker gesandt und die Ergebnisse zusammengestellt worden. Danach weichen von den 663 in Betracht kommenden Polarisationen bei 81,2% die Ergebnisse um weniger als 0,2° vom Mittel ab, bei 94,6% um weniger als 0,3°; nur 11 Polarisationen weichen um mehr als 0,4° und nur 3 um mehr als 0,5° vom Mittel ab; bei letzteren ist wohl ein Versehen anzunehmen. Die Ansicht, man müsse für Zucker, zweites Prod., größere Abweichungen hierbei zulassen als für Zucker, erstes Prod., hat durch die Unterss. keine Stütze erhalten. Die Invertzuckerbestst. stimmten alle überein; anscheinend infolge Überganges zur Verwendung genauerer Verff. wurde bei den letzten 8 Proben Zucker meist gar kein Invertzucker oder höchstens geringe Mengen davon gefunden. Die Aschenbest. ist, wie zu erwarten, für Zucker, erstes Prod., etwas genauer, als bei Zucker, zweites Prod., ausgefallen. In 84% aller Bestst. wich die erhaltene Asche höchstens um 0,03% u. in 97,1% höchstens um 0,06% vom Mittel ab. Auch die Wasserbestst. fallen bei Zucker, erstes Prod., etwas genauer aus als bei Zucker, zweites Prod. Die Abweichung vom Mittel betrug bei 87,3% aller Bestst. höchstens 0,20%, bei 96,3% höchstens 0,30%. Das Rendement weicht bei 71,5% der Analysen vom Mittel höchstens 0,25° ab, was in Wirklichkeit einem Unterschied von 0,50° entspricht, da die Werte teils höher, teils niedriger als das Mittel sind. Die zweiten Prodd. enthalten, wie einige mitausgeführte Bestst. zeigen, im Mittel mehr Raffinose als die ersten Prodd. Die allgemeine Einführung der Raffinosebest. in den Rohzuckern empfiehlt sich noch nicht, da die Ausführung der Verff. noch nicht sicher genug ist (vgl. LANGGUTH-STEUERWALD, S. 823). (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1914. 144–57. Febr. Brüssel.) RÜHLE.

**A. Lam**, *Gefrierpunktsbestimmung der Milch*. Angriffe gegen die Methode von DEKHUYZEN (Biochem. Ztschr 1908. 346; C. 1908. II. 746) zur Best. des Gefrierpunktes der Milch. (Chemisch Weekblad 11. 84–90. 17/1.) SCHÖNFELD.

**M. C. Dekhuyzen**, *Gefrierpunktsbestimmung der Milch*. Eine Erwiderung an A. LAM (vgl. vorst. Ref.). (Chemisch Weekblad 11. 91–107. 17/1.) SCHÖNFELD.

**W. O. Walker**, *Schnellmethode zur Bestimmung des Prozentgehaltes von Casein in Milch*. Die neue Methode des Vfs. beruht auf der Eigenschaft des Caseins mit

Formaldehyd durch Alkali titrierbare Aminosäuren zu liefern. 10 ccm Milch werden in einer Porzellanschale mit  $\frac{1}{10}$ -n. Lauge (Indicator 1 ccm 1%ige Phenolphthaleinlsg.) auf Tiefrot titriert (Säurezahl). Auf Zusatz von 2 ccm neutraler Formaldehydlsg. verschwindet die Rotfärbung, worauf bis zur gleichen Farbtiefe weiter titriert wird. Multiplikation der bei der Formoltitration verbrauchten ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Lauge mit dem Faktor 1,63 = % Casein. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 131—33. Februar. 1914. [14/2. 1913.] Kingston, Ontario. School of Mining. GORDON Hall of Chemistry.) GRIMME.

**John Cannell Cain**, *Die Alkoholbestimmung in Bier mit Malligands Ebullioskop*. Die bereits in Frankreich und Deutschland mit Erfolg angewendete *Alkoholbest. in Bieren* mittels des MALLIGANDSchen Ebullioskops (C. r. d. l'Acad. des sciences 78. 1470) wurde auf englische Biere angewendet. Verss. haben bestätigt, daß die Methode genau, einfach u. rasch ausführbar ist. (Chem. News 109. 37—38. 23/1.)

JUNG.

**Alcides Godoy**, *Zur Aciditätsbestimmung des Harnes*. Die empfehlenswerte Methode zur Unters. des Säuregehaltes ist die von NAEGELI angegebene, welche darin besteht, daß man die Säuremenge bestimmt, welche man einem gegebenen Harnquantum zusetzen muß, um den Umschlag des Alizarinrots zu bewirken. AUERBACH und FRIEDENTHAL geben an, daß die schwachsaure Rk. des Urins von freier Kohlensäure und anderen schwachen Säuren abhängig ist. Nach Vf. wird durch den Farbwechsel von Phenolphthalein die Rk. des Harnes erkannt. Man setzt zu einer bestimmten Menge Harn so viel ccm einer Normalsalzsäurelsg., bis ein Umschlag des Methylorange, welches man schon vorher als Indicator zugesetzt hat, eintritt. In derselben Weise setzt man zu der gleichen Menge Harn so viel ccm einer  $\frac{1}{10}$ -Normallauge, bis sich das Phenolphthalein rot färbt. Die Summe der beiden Werte ergibt den notwendigen Zusatz, um den Harn von seinem Dissoziationswert  $pH' = 4$  auf  $pH' = 8$  zu bringen. Nach Feststellung der Proportion zeigt uns der Alkaliwert allein, wie weit dieser Harn von  $pH' = 8$  entfernt ist. Um zu erfahren, inwiefern das saure Phosphat an der Bindung der Basen mitbeteiligt ist, ging Vf. in derselben Weise, wie beim Urin, vor. Bei der von ihm benutzten Lösung war die Konzentration von Natriumdiphosphat eine solche, daß 11 ccm von 0,1-n. Lauge nötig waren, um  $pH' = 4$  auf  $pH' = 8$  zu bringen. Wie eine graphische Darstellung zeigt, steht die Wrkg. des Alkali-zusatzes nicht in ganz genauem Verhältnis zur Variation der Rk., außer wenn  $pH' = 7,5$  ist. Der Harn hat also in größerem Maße das Vermögen, den Reaktionsvariationen Widerstand zu leisten als das saure Phosphat. — Der oben erwähnte Prozeß ist nicht ausschließlich für Harn anwendbar, sondern Vf. benutzte ihn zur Best. der Rk. in den Nährböden der Kulturen. (Memorias do Instituto OSWALDO CRUZ 5. 256—61. Rio de Janeiro-Manguinhos.) PROSKAUER.

**Howard B. Lewis** und **Ben H. Nicolet**, *Die Reaktion einiger Purin-, Pyrimidin- und Hydantoinderivate mit dem Harnsäure- und Phenolreagens von Folin und Denis*. (Vgl. LEWIS, Journ. of Biol. Chem. 14. 245; C. 1913. I. 2056, und FUNK und MACALLUM, Biochem. Journ. 7. 356; C. 1914. I. 693.) In einer ausführlichen Tabelle haben Vf. die Resultate ihrer Unterss. über die Einw. des FOLIN und DENISSchen Harnsäure- und Phenolreagenses (Journ. of Biol. Chem. 12. 239; C. 1912. II. 1239) auf Purine, Pyrimidine, Hydantoin und deren Derivate zusammengestellt. (Journ. of Biol. Chem. 16. 369—73. Dezember [10/10.] 1913. YALE University, New Haven.) FRANCK.

**S. B. Benedict** und **J. R. Murlin**, *Notiz über die Bestimmung von Aminosäurestickstoff im Harn*. Vf. beschreiben eine Modifikation der Methode von

HENRIQUES und SÖRENSEN (Ztschr. f. physiol. Ch. 64. 120; C. 1909. II. 2043): In einem 500 ccm-Erlenmeyer werden 200 ccm eines auf 2 l aufgefüllten 24 Stundenharns abgemessen und mit dem gleichen Volumen einer 10%ig. Lsg. von Phosphorwolframsäure in 2%ig. HCl versetzt. Man läßt über Nacht stehen und fügt zu dem klaren Filtrat nach dem Versetzen mit 1 ccm einer 0,5%ig. Phenolphthaleinlsg. so viel Ba(OH)<sub>2</sub> in Substanz hinzu, bis die ganze Fl. deutlich blaßrosa ist. Nach 1 Stde. neutralisiert man zwei 100 ccm-Proben (= 50 ccm Harn) mit  $\frac{1}{5}$ -n. HCl, fügt 10—20 ccm neutrales Formalin hinzu und titriert vorsichtig mit  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH, bis die tiefrote Farbe konstant bleibt. Von dem so gefundenen Wert muß die Menge  $\frac{1}{10}$ -n. Lauge abgesogen werden, die den gleichen Farbenton in der gleichen Menge CO<sub>2</sub>-freien W. plus der gleichen Menge Formalin hervorruft. (Journ. of Biol. Chem. 16. 385—88. Dezember [18/10.] 1913. CORNELL Univ. New York City.)

FRANCK.

**E. Stiasny**, *Weitere Beiträge zur qualitativen Unterscheidung vegetabilischer Gerbstoffe*. Seit der früheren Arbeit des Vfs. (Collegium 1912. 483; C. 1912. II. 1405) ist von den wenigen nachfolgenden Arbeiten hierüber besonders die von LAUFFMANN (Collegium 1913. 10; C. 1913. I. 748) erwähnenswert; sie läßt allerdings bei sulfitierten Quebrachoextrakten, wegen der verhältnismäßig großen Schwankungen der Molybdänzahl, unter Umständen eine Verfälschung mit 20% Mangrove nicht erkennen. Verss., das Verf. nach dieser Richtung hin zu verbessern, schlugen fehl.

Weiterhin gibt Vf. eine Anleitung zur qualitativen Analyse von pflanzlichen Gerbextrakten. Danach werden die Gerbstoffe je nach ihrem Verhalten bei der Formaldehydreaktion in 3 Gruppen geteilt, und damit zur Vermeidung von Irrtümern noch andere Rkk. zur Bestätigung des Ergebnisses ausgeführt. Durch weitere Rkk. werden diese 3 Gruppen je in 2 Untergruppen geteilt. Zur Ausführung der Unters. kocht man 50 ccm 0,4%ig. Gerbstofflsg. mit 25 ccm des Salzsäure-Formalinalgemisches 30 Min., kühlt gut und filtriert: 1. Vollkommener Nd. Filtrat gibt mit Eisensalaun und Na-Acetat keine Violettfärbung. Gruppe I. (mit Br Nd., mit Essigsäure u. Pb-Acetat kein Nd.). Unterteilung mittels der (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S-Prüfung (25 ccm 2,5%ig. Gerbstofflsg.): a) kein Nd. Untergruppe Ia., mit Eisensalaun grün: Quebracho, Mangrove, Ulmo, Gambir, Fichtenrinde, Hemlock. b) Nd. Untergruppe Ib. mit Eisensalaun blauviolett: Mimosa, Malet. — 2. Kein Nd. nach 15 Min. Kochens. Gruppe II. (mit Br kein Nd.; (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S-Nd.). Unterteilung durch Behandeln von 5 ccm 0,4%ig. Gerbstofflsg. mit Essigsäure und Pb-Acetat und Prüfen des Filtrat mit Eisensalaun. a) Keine Färbung. Untergruppe IIa: Eichenholz, Valonea. b) Violette Färbung. Untergruppe IIb: Kastanien, Myrobalanen. 3. Beträchtlicher Nd. nach 15 Minuten Kochens; tiefe Violettfärbung des Filtrats mit Eisensalaun u. Na-Acetat. Gruppe III. Unterteilung mittels der Bromprobe (5 ccm 0,4%ig. Gerbstofflsg.). a) Nd. Untergruppe IIIa: Eichenrinde, Pistazie. b) Kein Nd. Untergruppe IIIb: Sumach, Dividivi, Algarobilla, Galläpfel, Bablah, Teri. — Die weiteren Prüfungen auf die einzelnen Gerbstoffe werden dann mit Hilfe der bekannten Rkk. ausgeführt (vgl. Original). (Journ. Amer. Leath. Chem. Assoc. 1914. Januar; Collegium 1914. 76—81. 7/2. 1914. [29/11.\* 1913.] Nottingham.)

RÜHE.

**J. B. Lampart und A. Müller**, *Bestimmung des Strophanthins in Samen Strophanthi und Tinctura Strophanthi*. Es wird von W. KROSEBERG über die Ergebnisse der Arbeiten von LAMPART und MÜLLER berichtet. Es handelt sich um die Preisaufrage der HAGEN-BUCHHOLZ-Stiftung des D. A. V., eine vergleichende Untersuchung derjenigen Verff., welche zur Best. des Strophanthins in Samen und Tinctura Strophanthi vorgeschlagen worden sind, zu liefern. — Als ungeeignet haben sich erwiesen für Samen Strophanthi die Methoden von FRASER, FROMME

1897, FROMME 1900, W. K., THOMS, MANN, DOHME, für Tinctura Strophanthi die Verf. von DOWZARD und BARCLAY. In Betracht kommen folgende Methoden. Für Samen Strophanthi diejenige von MODEEN und die Modifikation derselben, für Samen und Tinctura Strophanthi diejenigen von FROMME 1905, FROMME 1910 und HAYCOCK. Das nach den einzelnen Methoden isolierte Strophanthidin zeigte keinen scharfen F. und wies stets eine braune bis gelbe Farbe auf. Nach der Methode von FROMME 1910 sind die höchsten Werte erzielt worden; es ergibt sich hieraus, daß nach dieser Arbeitsweise das Material am besten erschöpft wird. Aus diesem Grunde ist der Wertbestimmungsmethode von G. FROMME 1910 der Vorzug vor allen anderen zu geben und sie als die zurzeit vollkommenste und zuverlässigste zu bezeichnen und zwar sowohl für die Best. des Strophanthins in Samen, wie in Tinctura Strophanthi. (Arch. der Pharm. 251. 609—32. 28/1.) DÜSTERBEHN.

## Technische Chemie.

K. Arndt, *Elektrochemie*. Bericht über den Stand im Jahre 1912. (Chem. Ind. 37. 57—64. 1/2. Charlottenburg.) BLOCH.

Otto Wendel, *Untersuchung des Magdeburger Leitungswassers*. (Vgl. Vf., Ztschr. f. öffentl. Ch. 19. 143; C. 1913. I. 1940.) Zusammenstellung der Ergebnisse und Durchschnittsberechnungen für das Jahr 1913. Im Jahresmittel bei wöchentlicher Probenahme wurden gefunden in 100000 Tln. filtrierten W.:

		höchster	niedrigster
		Wert	
Gesamtrückstand . . . . .	32,61	50,80	20,00
Glühverlust . . . . .	5,63	8,40	3,60
Chlor . . . . .	9,38	16,66	3,90
NaCl (berechnet) . . . . .	15,47	27,47	6,43
Sauerstoffverbrauch . . . . .	0,67	0,93	0,43
Keimzahl in 1 ccm nach 5 Tagen . . . . .	55	403	6

Die Gehalte an Salzen u. organischen Stoffen entsprechen bei gleichen Pegelständen etwa den in den Jahren 1904—1912 festgestellten. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 20. 48—51. 15/2. [27/1.]; Ztschr. f. angew. Ch. 27. 119—20. 24/2. [20/1.] Magdeburg. Chem. Lab. Dr. HUGO SCHULZ.) RÜHLE.

Marshall P. Cram u. Henry D. Evans, *Wasserreinigung durch Adsorption*. Vorläufige Mitteilung. Vorvers. der Vf. ergaben, daß durch 0,5 mg Fullererde leicht 1,5 mg Pb in 1 l W. ausgeschüttelt werden kann. Denselben Effekt ergaben Holzkohle, Bimsstein, Talk, Eisenoxyd etc., jedoch verdient die Fullererde den Vorzug. Die ausgezeichnete Wrkg. letzterer zur Entfernung von Bakterien ergibt sich daraus, daß es gelang, ein W. mit 24000 Bakterien pro 1 ccm durch Schütteln mit der Erde keimarm zu machen, doch wirkt Holzkohle energischer, so daß es sich empfiehlt, zur Reinigung von W. sowohl Fullererde wie Holzkohle zu benutzen. Fullererde erteilt jedoch dem W. einen spezifischen Geschmack, der sich dadurch vermeiden läßt, daß man die Fullererde nach dem Glühen mit HNO<sub>3</sub>-haltiger konz. HCl extrahiert und mit W. auswäscht. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 166. Februar. [7/1.] Brunswick, Maine. BOWDOIN Coll.) GRIMME.

Karl Steffenhagen, *Über die Behandlung des Trinkwassers mit Chlorkalk*. Vf. geht die Literatur über die Desinfektion des Trinkwassers durch und schildert

zugleich das Ferrochlorverf. Eine praktische Bedeutung hat die Chlorkalkdesinfektion des Trinkwassers in Nordamerika erlangt, wo man sie seit einigen Jahren im Großbetriebe bei zentralen Wasserversorgungsanlagen anwendet; es werden dort je nach der Reinheit des Wassers pro Liter 0,2—1,7 mg wirksamen Chlors verbraucht. Eine schädliche Wrkg. des freien Chlors auf den menschlichen Organismus wird nicht befürchtet, da die in Betracht kommenden Mengen Chlor an sich sehr gering sind, u. außerdem im W. in anderer Weise gebunden werden. — Vf. geht darauf die deutsche Literatur durch u. erwähnt besonders die Vers. von BRUHNS (Journ. f. Gasbel. u. Wasservers. 1912. 27; C. 1912. II. 764.) Die Kosten der Chlorkalkdesinfektion sind sehr gering. Es wird bei der Vornahme der Desinfektion angestrebt werden müssen, die technischen Einrichtungen für einen gleichmäßigen Zusatz des Desinfektionsmittels zu vervollkommen; der Erfolg muß bakteriologisch kontrolliert werden. (Hygien. Rdsch. 24. 185—208. 15/2. Berlin-Dahlem. Kgl. Landesanst. f. Wasserhyg.)

PROSKAUER.

Georg Kaßner, *Beitrag zur Kenntnis des Plumboxanprozesses zur Zerlegung der atmosphärischen Luft in Sauerstoff und Stickstoff.* (Vgl. Chem.-Ztg. 37. 1101. 1210; C. 1913. II. 1623.) Es wird neben einer ausführlichen Beschreibung der während der Entw. des O aus Plumboxan stattfindenden, bzw. anzunehmenden Vorgänge ein weiteres Glied in die Kette der Beweise dafür eingefügt, daß dieses neue Verf. der O-Gewinnung katalytischer Natur ist. Hierdurch ist allein eine glatte Trennung der Luft in reinen O und reinen N ermöglicht, welches Resultat bei bloßen Gleichgewichtsrkk. ohne Temperaturwechsel unmöglich ist und auch von den physikalischen Verff. nicht erreicht wird. Es wurde das früher (Arch. der Pharm. 237. 409; C. 99. II. 643) entdeckte neue Bleiperoxyd, bzw. dessen Salze, die Perplumbate, als ein Zwischenprod., und das Alkalimetaplumbat in Verb. mit Wasserdampf als die Ursache der Katalyse erkannt und für die vorübergehende Existenz eines Peroxyds im Plumboxan eine weitere neue Beweisstatsache ermittelt. Schließlich enthält die Arbeit einen Hinweis dafür, wie sich eine konz. Stickstoff-Sauerstoffindustrie besonders dort einrichten lasse, wo billige Brennstoffe in großer Menge zur Verfügung stehen. (Arch. der Pharm. 251. 596—609. 28/1. Münster i. W. Pharm. Abt. des chem. Univ.-Lab.)

DÜSTERBEHN.

W. H. Woodcock und Bertram Blount, *Schwefelwasserstoff aus künstlichem Graphit.* Eine Probe massiven Achesongraphits entwickelte  $H_2S$ , wenn sie gebrochen oder gerieben, besonders stark, wenn sie mit dem Messer gekratzt wurde. Die Probe fühlte sich weich u. fettig an, enthielt 0,11% Gesamtschwefel u. 0,20% Asche, bestehend aus 0,052% Si, 0,014% Al, 0,012% Fe, 0,029% Ca und 0,008% Mg. Die angestellten Verss. zeigten, daß der Schwefelwasserstoff nicht okkludiert sein konnte. Ein Teil des  $H_2S$ , entsprechend 0,006% S, wurde beim Behandeln des zerbrochenen Graphits mit W., ein anderer Teil, entsprechend 0,058% S, erst beim Behandeln mit verd. SS. freigemacht. Die Vf. schließen daraus, daß die Ursache der  $H_2S$ -Entw. das V. eines unbeständigen Sulfids von der Art des  $Al_2S_3$  ist, welches durch den Graphit geschützt wird, bis es durch Brechen oder Kratzen an die Luft gelangt. (The Analyst 39. 67—69. Febr. 1914. [3/12. 1913.]) BLOCH.

Max Moldenhauer, *Über die Darstellung des Cers und seiner Legierungen.* Die Reduktion des Cerfluorids mit Calcium unter Anwendung von 10% Überschuß an Reduktionsmaterial ergab Cer-Calcium-Legierungen mit etwa 12% Ca u. 86% Ce. Der Rest setzte sich aus sonstigen in den Ausgangsmaterialien enthaltenen Bestandteilen zusammen. Die Ausbeute wird verbessert durch Arbeiten unter Luftabschluß (Schutzdecke von Flußspat). — Die so erhaltenen Cer-Calcium-Legierungen stehen in

bezug auf die Eigenschaft des Funkensprühens den Cer-Ferro-Legierungen nicht nach. — Reaktionsgemische mit Eisenoxyd, Aluminium u. Calciumfluorid ergaben Cer-Ferro-Legierungen von ähnlichen Eigenschaften wie die käuflichen Ferro-Legierungen u. von der Zus.  $\text{Ce} = 25,3\%$ ,  $\text{Fe} = 62,5\%$ ,  $\text{Al} = 10,2\%$ ,  $\text{Si} = 1,2\%$ , daneben  $\text{Ca}$ ,  $\text{P}$ ,  $\text{S}$  usw. (Chem.-Ztg. 38. 147. 31/1. Hamburg.)

BLOCH.

Piero Fenaroli, *Das Selen als Färbemittel in den Natronkalksilicatgläsern*. II. Mitteilung. (Fortsetzung von Chem.-Ztg. 36. 1149; Sprechsaal 45. 658; C. 1913. I. 71.) Das Selen kann dem Glase außer der kastanienbraunen Färbung, wie sie schon beschrieben worden, eine rein rote Färbung erteilen. Das Pigment besteht in diesem Falle aus elementarem, kolloidalem Selen. — Die roten, kolloidalen Selen-gläser verändern ihre Farbe bei langsamer Abkühlung und neigen zur Trübung, wahrscheinlich infolge der B. von Seleniten und Seleniden auf Kosten des bei höherer Temp. dissoziierten Selens. Solcher Art sind die opaleszierenden Gläser, die Vf. beschrieben hatte. — Die roten, kolloidales Selen aufweisenden Gläser enthalten ganz kleine, sehr nahe gelegene Submikronen von weniger als  $40 \mu\mu$  Kantenlänge, so daß ihre Unterscheidung nur mit Objektiven mit sehr großer numerischer Apertur möglich ist. Die allgemeinen Eigenschaften dieser kolloidalen Lsgg. entsprechen genau denen der anderen Selensole. — Die roten, kolloidales Selen enthaltenden Gläser entsprechen mit großer Analogie den Bor-Selenultramarinen und könnten nach der Auffassung von HOFFMANN (Chem. Ind. 34. 699; C. 1912. I. 382) als „Ultramarine“ betrachtet werden. — Das allgemeine Verhalten der Farbe des kolloidalen Selens im Bor-Selenultramarin und in den untersuchten Gläsern stimmt genau mit den Gesetzen überein, denen die anderen Sole und im besonderen die des Selens gehorchen. — Gemäß der Natur des Selenabsorptionsspektrums dürften alle kolloidalen Selenlsgg. mit verschiedenen großen Submikronen beständig eine vom Rot zum Gelb gehende Farbe zeigen. (Chem.-Ztg. 38. 177—80. 5/2.; Sprechsaal 47. 183—84. 12/3. Privatlab. Mailand.)

BLOCH.

Albert Granger, *Über die durch Kupfer gefärbten Gläser*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 15. 116—21. 5/2. — C. 1914. I. 193.)

DÜSTERBEHN.

R. Wohlin, *Beiträge zur Kenntnis der thermischen Analyse von Tonen, Bauxiten und einigen verwandten Körpern*. (Diss., Breslau 1913.) Die Tone zeigen beim Erhitzen nur zwei thermische Rkk., eine endothermische bei  $580^\circ$  und eine exothermische bei  $960^\circ$ . Tonerde gibt, je nach ihrem Ursprung, eine mehr oder weniger heftige Wärmeentw. bei etwa  $1060^\circ$ , die mit einer Volumverminderung verbunden ist. Nach dem thermischen Verhalten kann man zwei Arten von Bauxit unterscheiden: solche, die bei etwa  $540^\circ$ , und solche, die bei etwa  $310^\circ$  ihr chemisch gebundenes W. abgeben. Die ersteren entsprechen der Zus.  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , die letzteren  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Dann finden sich auch solche, die eine Mischung dieser beiden Typen darstellen und sich der scheinbaren Zus.  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  nähern. Die Bauxite zeigen manchmal ebenfalls eine Wärmeentw. bei  $1060^\circ$ . Vermöge dieser thermischen Merkmale können Bauxit und Ton, wenn sie nicht in zu geringer Menge vorhanden sind, auch in anderen Materialien nachgewiesen werden (z. B. Ton in Bauxiten; Bauxit u. Ton in Lateriten). (Sprechsaal 46. 719—21. 20/11. 733—35. 27/11. 749—51. 4/12. 767—69. 11/12. 781—83. 18/12. 1913.)

GROSCHUFF.

M. v. Schwarz, *Untersuchungen über Ferrosilicium*. (Vgl. Ztschr. f. anorg. Ch. 82. 353; C. 1913. II. 1000.) Vf. stellte in einem Transformatortiegelschmelzofen aus sehr reinem, weichem Schmiedeeisen, Ferrosilicium und Silicium verschiedene Eisen-Silicium-Legierungen zwischen 0,01 u.  $100\%$  Si her und zeigt, daß die Best.

der D. sehr wohl als Schnellmethode (z. B. im Zollwesen) für rasche orientierende Gehaltsbest. verwendet werden kann. *D.*<sup>18</sup> von *Ferrosilicium* mit 0,2% Si 7,883, 20% 6,696, 51,8% 4,406, 79,4% 2,787, 100% 2,309. Ferner werden Best. der elektrischen *Leitfähigkeit* und der *Härte* von *Ferrosilicium* mit 2—40% Si mitgeteilt und ebenso wie die Best. der D. in Kurven dargestellt. — Weiter diskutiert Vf. die Methoden der *Analyse des Ferrosiliciums* unter Beigabe einer Literaturzusammenstellung. Nach den Erfahrungen des Vfs. läßt sich 50%ig. *Ferrosilicium*, wenn es fein gepulvert ist, durch Schmelzen mit Alkali (hierfür empfiehlt Vf. Fingertiegel aus Nickel) vollständig aufschließen; bei Ggw. von Siliciumcarbid ist Zusatz von Oxydationsmitteln ( $\text{Na}_2\text{O}_2$  oder  $\text{KNO}_3$ ) empfehlenswert. Zur *Siliciumbest.* in Hufnagelisen und Si-armem *Ferrosilicium* ist Aufschließen mit HCl, bezw.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ausreichend (bis 7,5% Si); event. verwendet man Bromsalzsäure. (Ferrum, Neue Folge der „Metallurgie“ 11. 80—90. 8/12. 1913. 112—17. 8/1. 1914.)

GROSCHUFF.

E. Gumlich, *Die magnetischen Eigenschaften von Gußeisen*. (Vgl. Ber. Dtsch. Physik. Ges. 6. 371; C. 1908. II. 146; Ztschr. f. Elektrochem. 15. 597; C. 1909. II. 1041; GÜMLICH und ROGOWSKI, Ann. der Physik [4] 34. 235; C. 1911. II. 782; GÜMLICH und GOERENS, Ferrum, Neue Folge der „Metallurgie“ 10. 33; C. 1913. I. 380; GÜMLICH und STEINHAUS, Stahl u. Eisen 33. 1477; C. 1913. II. 1525.) Vf. legt seine Ansichten über die magnetischen Eigenschaften von Gußeisen und die Verbesserung derselben im Hinblick auf die Verwendung des Gußeisens für Dynamogestelle, bezw. permanente Magnete dar. (Stahl u. Eisen 33. 2133—36. 25/12. 1913. Charlottenburg.)

GROSCHUFF.

F. Wüst und H. Meißner, *Über den Einfluß von Mangan auf die mechanischen Eigenschaften des grauen Gußeisens*. (Vgl. WÜST u. KETTENBACH, S. 1028.) Untersucht wurden Gußeisenproben mit 2,5—4,1% Gesamtkohlenstoff, 1,3—1,9% Si und 0,09—2,5% Mn, hergestellt aus schwedischem Holzkohlenroheisen, schwedischem Hufnagelisen, *Ferrosilicium* u. Ferromangan. Mn erhöht bis zu einem bestimmten, in der Nähe von 1% liegenden Gehalt die Zug- und Biegefestigkeit. Bei höherem Mn-Gehalt sinkt die Festigkeit wieder. Die Durchbiegung und spezifische Schlagarbeit nehmen mit zunehmendem Mn-Gehalt ab, u. zwar um so mehr, je niedriger der Gesamtkohlenstoffgehalt ist. Die Härte nimmt mit steigendem Mn-Gehalt stetig zu; für geringe Mn-Gehalte bleibt aber die Härte infolge gesteigerter Graphitabscheidung ziemlich konstant. Geringe Mn-Mengen, bis zu 0,3%, erhöhen bei Grauguß mit etwa 1,5% Si die Graphitbildung; weiterer Mn-Zusatz bis 2,5% bleibt ohne Einw. auf die Graphitbildung. (Ferrum, Neue Folge der „Metallurgie“ 11. 97—112. 8/1. Aachen. Eisenhüttenmänn. Inst. d. Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

Albert Müller, *Metallurgisches vom sauren Elektroschmelzverfahren*. Technische Mitteilung, in welcher ein Beitrag zur Kenntnis der Stahlschmelzvorgänge auf saurem Herde geliefert wird. (Stahl u. Eisen 34. 89—95. 15/1. Sterkrade.) BLOCH.

Hanriot und Lahure, *Über die Minimaltemperaturen des Härtens durch Ausglühen*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 828; C. 1913. I. 75.) Es wurden die Tempp. bestimmt, bei welchen das *Härten der Metalle* (Ag, Zn, Al) durch Hitze beginnt, wobei durch Best. der Härte mit Hilfe der Kugelprobe die Wrkg. des Erhitzens verfolgt wurde. Es ergab sich, daß der Beginn des Härtens durch Hitze viel früher eintritt, als angenommen werden konnte, denn das am stärksten kaltgehärtete Ag wurde bereits durch vierstündiges Erhitzen auf 100° verändert. Die Anfangstemp. der Heißhärtung wechselt beträchtlich mit dem ursprünglichen Grad der Kalthärtung. Das am stärksten kaltgehärtete Metall wird nicht nur bei



der niedrigsten Temp. verändert, sondern die Härtung durch Hitze verläuft bei ihm derart schnell, daß bei gleicher Temp. seine Härte geringer ist als diejenige solcher Metalle, welche vorher weniger stark kaltgehärtet waren. Die Temp. der beginnenden Heißhärtung sinkt mit der Dauer des Erhitzens. Stark kaltgehärtetes Zn, welches durch dreistündiges Erhitzen auf 78° nicht verändert wird, erfährt bei 13stündigem Erhitzen auf die gleiche Temp. eine beträchtliche Veränderung. Ag von der Härte 57,7, welches durch 7stündiges Erhitzen auf 100° nicht verändert wird, zeigt nach 14 Stdn. eine Härte von 49,6 und ändert dieselbe nach 50stg. Erhitzen nicht weiter. (C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 262—64. [26/1.\*].)

DÜSTERBEHN.

Otto Meindl, *Die Malze aus den Gersten der Ernte 1913*. Bericht über die Untersuchung von 120 Malzproben. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 37. 66—69. 7/2. Weihenstephan.)

SCHÖNFELD.

H. Will und D. Mederer, *Über die Keimfähigkeit von Darmmalzen*. Es wurden helle und dunkle *Darmmalze* auf ihre Keimkraft untersucht. Um die Schimmelbildung zu unterdrücken, wurden die Körner in Sublimat geweicht; die Keimungsenergie und Keimkraft war dadurch nicht beschränkt: die Keimkraft der ungeweichten Proben derselben Malze bewegte sich zwischen 57,6 und 0,2%, die der geweichten zwischen 62,8 und 1,4%. Die genauen Einzelresultate sind in Tabellen zusammengefaßt. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 37. 61—64. 7/2. Wissenschaftl. Station f. Brauerei. München.)

SCHÖNFELD.

H. Wüstenfeld und Ch. Foehr, *Die Ausnutzung der Winterkälte zur Konzentration von Essig*. Alkoholesig läßt sich durch Ausfrieren im Freien bei Kältegraden von  $-4^{\circ}$  konzentrieren. Je niedriger die Temp., um so höherprozentige Prodd. lassen sich erzielen; je höherprozentig der zu konzentrierende Essig an und für sich ist, um so tiefere Temp. müssen zur weiteren Konzentration angewendet werden. Im allgemeinen gilt der Satz, daß pro Prozent Essigsäure der Gefrierpunkt um 0,3° erniedrigt wird. Bei Kältegraden von  $6-9^{\circ}$  lassen sich aus Essigen von etwa 9—12% konz. Produkte von 15—18% erzeugen; je konzentrierter der Essig wird, um so geringer ist die Flüssigkeitsausbeute. Konz. Prodd. lassen sich durch weiteres Gefrieren nochmals verstärken; aus einem 18%ig. Prod. ließ sich ein 26%ig. Prod. erzeugen. Man muß dem Essig genügend Zeit zum Gefrieren lassen, um hochprozentigen Essig zu gewinnen. Die Qualität der durch Ausfrieren konzentrierten und nachher auf den ursprünglichen Gehalt wieder verd. Prodd. erfuhr bei einem Vers. mit extraktreichem Malzessig keine ins Gewicht fallende Änderung. Auch die geschmackliche Qualität der konz. Spritessige hat keine Veränderung erfahren. Bei starken Kältegraden (über  $-10^{\circ}$ ) können auch die Alchen durch Ausfrieren abgetötet werden. (Dtsch. Essigind. 18. 49—51. 30/1.) BLOCH.

E. K. Halle, *Färberei*. Fortschrittsbericht für das 3. Vierteljahr 1913. (Färber-Ztg. 25. 4—8. 1/1.)

HÖHN.

Clairmont, Goehring, Hömberg, Immerheiser, Kerteß, Kitschelt, König, Kraus, Lehne, Schroers und Schwalbe, *Öffentlicher Bericht der „Echtheitskommission“ der Fachgruppe für Chemie der Farben- und Textilindustrie im Verein deutscher Chemiker*. Für die folgenden Echtheitsverhältnisse von Färbungen auf Wolle u. Baumwolle werden Prüfungsmethoden präzisiert und Normen und Typen aufgestellt: Licht-, Wasch-, Wasser-, Bügel-, Schwefel-, Schweiß-, Alkali-, Säurekochechtheit, Säure-, Bäuch-, Chlor-, Mercersier-, Bleich-, Walk-, Carbonisier-, Potting-, Dekatur- u. Seewasserechtheit. (Färber-Ztg. 25. 45—50. 1/2. 69—73. 15/2.;

Chem.-Ztg. 38. 154—58. 3/2.; Ztschr. f. angew. Ch. 27. 57—63. 3/2. 1914. [Dez. 1913.] Berlin.) HÖHN.

Haller, *Über die Wirkung des Solutionssalzes bei der Verküpfung*. Vf. hat die Wrkg. von *Solutionssalz* (benzylsulfanilsaurem Na), sowie von protalbinsaurem Na (vgl. LICHTENSTEIN, Färber-Ztg. 24. 21; C. 1913. I. 1553) auf Küpenfarbstoffe und Küpen, speziell bei Hydronblau, ultramikroskopisch verfolgt u. gelangt im wesentlichen zu folgenden Resultaten: Bei der Darst. gewöhnlicher Küpen — Versetzen einer groben Farbstoff suspension mit Alkali, dann dem Reduktionsmittel — erfolgt schon durch den Alkalizusatz eine Erhöhung des Dispersitätsgrades, obwohl noch eine große Zahl von Farbstoffteilchen in grober Suspension bleiben; die Reduktion führt dann zur B. der hochdispersen Natrium-Leukoverb. Von einer eigentlichen Lösung der Leukoverb. ist demnach nicht die Rede; die fertige *Küpe* ist eine kolloidale Lösung. — Zusatz von Solutionssalz verursacht feinere Zerteilung des noch nicht reduzierten Farbstoffs und einen außerordentlich höheren Dispersitätsgrad der Natrium-Leukoverb. Protalbinsaures Na erhöht die Dispersität nicht in gleichem Grade; es wirkt als typisches Schutzkolloid, während sich die Wirkungsweise des — nicht kolloidalen — Solutionssalzes noch nicht erklären läßt. — Die Intensität der Färbung hängt anscheinend von der Höhe des Dispersitätsgrades der Küpe ab, und vermutlich ist der micellare Zustand der Küpe Bedingung für das Zustandekommen der Färbung. (Färber-Ztg. 25. 8—10. 1/1. 26—29. 15/1. Traun.) HÖHN.

K. Gebhard, *Über den Schwellenwert beim Ausbleichen von Farbstoffen*. Belichtungsverss. mit Farbstoffen verschiedener Gruppen unter verschiedenen Lichtstärken ergaben das ziemlich sichere Vorhandensein eines Schwellenwertes (vgl. Ztschr. f. angew. Ch. 24. 1807; C. 1911. II. 1383) bei der photochemischen Veränderung; so können Farbstoffe, die in starker Helligkeit rasch verschwießen, bei schwacher Belichtung ganz unverändert bleiben. — Sehr tief liegt der Schwellenwert bei einer Reihe von Triphenylmethanfarbstoffen. (Ztschr. f. angew. Ch. 27. 4—5. 2/1. 1914. [26/11. 1913].) HÖHN.

Henry A. Gardner, *Die Zusammensetzung von Farbdämpfen*. Vf. hat die Beobachtung gemacht, daß beim Zerstäuben von Leinöl oder ähnlichen trocknenden Ölen die stattfindende O-Absorption stets begleitet ist von der Entw. merklicher Mengen von CO<sub>2</sub> und organ. Verbb. Ebenso machen sich Spuren von CO bemerkbar. Blei- oder zinkhaltige Ölfarben entwickeln keine Dämpfe metallischer Natur, dagegen entwickeln trocknende Farbanstriche in W. l. saure Verbb.; so z. B. Ameisensäure, die wahrscheinlich aus dem Fettkörper entsteht, außerdem CO<sub>2</sub> u. CO. Der Charakter des Farbpigments kommt direkt in den entwickelten Dämpfen zum Ausdruck. Des weiteren konnten Verbb. aldehydartiger Natur in Farbdämpfen nachgewiesen werden. Es ist nicht ausgeschlossen, daß gerade diesen die baktericide Wrkg. auf pathogene Keime zuzuschreiben ist, die oft bei Ölfarbanstrichen beobachtet wird. — Betreffs Einzelheiten, besonders in bezug auf die verwandte Apparatur, sei auf das Original verwiesen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 91—95. Februar 1914 [18/12. 1913]. Washington. Inst. für industrielle Unterss.) GRIMME.

L. H. Baekeland, *Synthetische Harze*. Vf. macht auf zahlreiche Unstimmigkeiten in der gleichlautenden Mitteilung von REDMAN, WEITH u. BROCK (S. 585) aufmerksam u. bringt Beweise für die vollständige Identität des *Bakelits* mit dem REDMANschen Prod. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 167—70. Febr. [10/1.] Yonkers, New York.) GRIMME.

L. V. Redman, A. J. Weith und F. P. Brock, *Synthetische Harze*. (Vgl. vorst. Ref.) Berichtigung einiger Fehler in ihrer ersten Mitteilung (S. 585). (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 171. Febr. [21/1.]) GRIMME.

F. Kirchhof, *Über die Oxydation des Kautschuks*. Erwiderung auf die Bemerkungen von G. HÜBENER (S. 1034), denen gegenüber HÜBENER in einem Nachwort seine Auffassungen aufrecht erhält. (Gummi-Zeitung 28. 414—15. 12/12. 1913.) ALEXANDER.

Franz Erban, *Ein Vierteljahrhundert in der Entwicklung der Textil- und Tinktorialchemie*. Rückblick anlässlich des 25-jährigen Jubiläums der Färberzeitung. (Färber-Ztg. 25. 3—4. 1/1. Wien. Techn. Hochschule.) HÖHN.

Wilh. Elbers, *Die Aufgaben und die Bedeutung der atmosphärischen Luft in der Baumwolltextilindustrie*. Vf. bespricht die Aufgaben und die Bedeutung der Luft für den textilen Arbeitsprozeß nach folgenden Gesichtspunkten: 1. auf mechanischem Gebiet: Verwendung für Transport, Mischung etc., 2. auf physikalischem Gebiet: Isolation, Ent- und Erwärmung, Trocknen, Zuführen von Feuchtigkeit etc., 3. auf chemischem Gebiet: Verbrennung, Atmung, Ventilation etc. (Ztschr. f. Farbenindustrie 13. 1—5. 1/1. 17—22. 15/1. 41—46. 1/2. 57—61. 15/2. Hagen i/W.) HÖHN.

W. Brandt, *Fehler beim Färben und Fertigmachen von Seide*. Beim Kochen mit wss. Neutralsalzlsgg. wird degummierte Seide in verschiedenem Maße angegriffen, weniger stark in Ggw. von Leim, Aminosäuren oder Bastseife. Am zerstörendsten wirken Chloride, Bromide, in geringerem Grade Jodide, u. zwar durch fortgesetzte Einw. unter dem Einfluß des O beim Lagern. Ihr Einfluß wird noch erhöht, wenn die Seide vorher mit organischen SS. in Berührung gekommen ist oder mit diesen und obigen Salzen zusammen behandelt wird; diese Bedingungen liegen oft beim Färben oder Beschweren der Seide vor. Die anfängliche Auflösung von Seidensubstanz ist weit größer bei Anwendung von Alkalisulfaten, aber die Zerstörung, bezw. Schwächung der Faser ist schließlich durch die Dauerwrkg. der Chloride am größten. — Aus Jodiden wird unter Einw. von Seide Jod frei, ziemlich schnell im Sonnenlicht oder in der Wärme, langsam im Dunkeln; anscheinend vermag Seide katalytisch als Sauerstoffüberträger zu wirken. Der O oxydiert die in der Faser als Seide-Salzsäuresubstanz vorhandene HCl unter B. von freiem Cl, das weiter mit der Seide unter B. wasserlöslicher Verb. reagiert; wahrscheinlich wird die Rk. dadurch kontinuierlich, daß das die Faser zerstörende Cl mit NH<sub>3</sub> Ammoniumchlorid bildet, letzteres wieder mit Seide deren Chlorwasserstoffverb. etc. (Ztschr. f. Farbenindustrie 12. 259—62. 15/9. 277—78. 1/10. 1913.) HÖHN.

Horace C. Porter, *Schlagwetterversuchsstrecke*. Beschreibung brauchbarer Apparate an der Hand von Abbildungen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 146—47. Febr. [15/1.] Bureau of Mines, Pittsburgh Experiment Station.) GRIMME.

Oskar Simmersbach, *Über Hochofenkoks*. Zusammenfassende Abhandlung mit eigenen Verss. Letztere bestätigen die Angabe von BONE von der Verschiedenartigkeit des aus Acetylen, Äthylen und Äthan abgeschiedenen Kohlenstoffs und geben zugleich eine Erklärung für das verschiedenartige Aussehen des Koks. Der von Methan stammende Kohlenstoff ist äußerst hart und glänzend; er setzt sich in Form feiner abgerundeter Perlen ab und zeigt genau dieselbe glänzende und von scharfen Unebenheiten freie Oberfläche wie Bienenkorbfenkoks; die perlenartigen Gebilde können sich zu relativ langen Stengelchen ausbilden. Der bei der Zers. von Äthylen abgeschiedene Kohlenstoff sieht schwarz wie Ruß aus

und ist so weich, daß er auch wie dieser abfärbt. — Berücksichtigt man, daß die Zers. des Methans beim Überleiten über glühenden Koks vorwiegend erst von 900° an beginnt, die des Äthylens dagegen schon bei 600—700°, daß also der harte Methankohlenstoff in der Hauptsache erst nach vollendeter Verkokung der Koks-kohle erscheint, so kann infolgedessen auch der bei der Zers. der KW-stoffe abge-schiedene Kohlenstoff nicht die Ursache der Backfähigkeit der Steinkohle sein. (Stahl u. Eisen 34. 108—10. 15/1.) BLOCH.

Otto Ruff, *Die Herstellung moderner Metallfadenlampen.* (Vortrag im West-preuß. Bezirksverein deutscher Ingenieure 6/5. 1913.) (Vgl. Ztschr. f. angew. Ch. 25. 1889; C. 1912. II. 2036.) Vf. beschreibt die Herst. von Wolframfäden (Herst. des Metallpulvers, Pressen desselben zu Stäben, Härten, Sintern, Bearbeiten der Stäbe und Ziehen derselben zu Draht) u. die Fertigstellung der Lampen. (Ztschr. des Vereins deutscher Ingenieure 1913. 1516—21. Sep. vom Vf. 9/6. 1913. Danzig-Langfuhr.) GROSCHUFF.

E. O. Sommerhoff, *Über Gerbmehle (Phlobaphene) und über verschiedene Reaktionen der Hydrolyse (Photolyse).* (Vgl. Vf., S. 709 u. 710.) I. Über das Verkleistern der Gerbmehle. Sind Phlobaphene Gerbmehle, so müssen sie auch wie Stärkemehle behandelt werden; es sind also swl. Gerbstoffe, wenn sie gel. werden sollen (Gambir, Quebracho), zunächst mit wenig k. W. anzufeuchten und dann langsam mit lauwarmem W. zu einem Kleister zu verarbeiten. — II. Über Autoxydationen während des Gerbens mit schwerlöslichem Quebrachogerbstoff im Walkfaß. Vf. hat an dem Beispiele des A. (S. 710) bereits gezeigt, daß 2 Kolloide von entgegengesetzter elektrischer Ladung, wie kolloidales Albumin und kolloidales Tannin, Oxydationsvorgänge an einem dritten Körper begünstigen. Ein anderes Beispiel hierfür ist die B. von SO<sub>2</sub> aus S, als in einem Walkfasse vorgegerbte Häute mit swl. Quebrachogerbstoff und 10% S behandelt wurden. Beim Öffnen des Fasses war es völlig mit den Dämpfen des SO<sub>2</sub> erfüllt. — III. Über die Hydrolyse des chinesischen Brotgambirs und über andere hydrolytische und photolytische Reaktionen. Es wird zunächst bemerkt, daß das in den Seidenfärbereien und Hautgerbereien geübte stundenlange Kochen der Gambirmehle wohl nichts weiter als deren hydrolytische Spaltung durch sd. W. darstelle. Dann wird der Satz, daß hydrolytische Spaltungen durch Luft und Licht außerordentlich begünstigt werden, indem die H-Ionen des W. durch den O der Luft bei Ggw. von Lichtenergie aktiviert werden, an dem Beispiele der Seifenschaumbildung und des Waschens der Wäsche erläutert und seine pflanzenphysiologische und sonstige Bedeutung kurz berührt. (Collegium 1914. 81—84. 7/2. [26/1.] Turin.) RÜHLE.

## Patente.

Kl. 8i. Nr. 271155 vom 10/3. 1911. [5/3. 1914].

Chemische Werke vorm. Heinrich Byk, Lehnitz, Nordbahn, *Verfahren zum Waschen und Bleichen mittels alkalischer Lösungen von Perverbindungen.* Es wurde gefunden, daß man den Perboraten eine hohe Kochbeständigkeit verleihen kann, wenn man denselben geringe Mengen einer Zinn- oder Titanverb. zusetzt. Diese Zinn- oder Titanverb. werden vorteilhaft in Form von l. Salzen verwendet; sowohl die sauren Salze dieser Metalle, sowie auch die Alkaliverbb. ihrer SS. können genommen werden.

**Kl. 8m. Nr. 270992** vom 3/1. 1913. [2/3. 1914].

**Read Holliday & Sons Limited**, Huddersfield, Engl., *Verfahren zum Übersetzen von mit Schwefelfarbstoffen gefärbten Fasern mit anderen Farbstoffen*, dadurch gekennzeichnet, daß man die gefärbte Pflanzenfaser in einem Bade von p-Phenylen-diamin, p-Amino-p-oxydiphenylamin, p-Aminophenol, o-Aminophenol, deren Homologen oder Kondensationsprodd. in Ggw. eines Oxydationsmittels und einer organischen S. nachbehandelt.

**Kl. 12u. Nr. 271001** vom 15/4. 1913. [2/3. 1914].

**Gesellschaft für Elektro-Osmose m. b. H.**, Frankfurt a/M., *Diaphragma für elektrochemische oder elektroosmotische Verwendung*, bestehend aus regenerierter Cellulose.

**Kl. 12i. Nr. 271002** vom 24/11. 1912. [3/3. 1914].

**The Thiogen Company**, San Francisco, *Verfahren zur Gewinnung von Schwefel durch Einwirkenlassen von Schwefeldioxyd enthaltenden Dämpfen auf Kohlenstoff in der Hitze in Gegenwart von Metallverbindungen*, dadurch gekennzeichnet, daß die Dämpfe mit einem kohlenstoffhaltigen Reduktionsmittel (Kohle, Kohlenwasserstoff, Petroleum usw.) in Ggw. eines basischen, ein sehr schwer schmelzbares Sulfid bildenden, das Schwefeldioxyd neutralisierenden Stoffes, wie Kalk, Kalkstein oder Schwefelcalcium, selbst behandelt werden. Es kann auch das basische Neutralisationsmittel erst im Verf. selbst durch Reduktion von Calciumsulfid, Calciumsulfat u. dgl. mittels des kohlenstoffhaltigen Reduktionsmittels erzeugt werden. Ferner können dem basischen Material noch geeignete katalytische Beschleunigungsmittel, z. B. Oxyde und Salze des Eisens, Kupfers, Mangans, beigelegt werden.

**Kl. 12i. Nr. 271077** vom 30/3. 1913. [3/3. 1914].

**Zsigmond Littman**, Szabadka, Ungarn, *Einrichtung zur Verbesserung der Bleikammerarbeit im Schwefelsäurebetriebe*, dadurch gekennzeichnet, daß die Kammern in der Richtung der sie durchströmenden Gase stufenförmig absteigende Kammerdecken besitzen, die Kühloberfläche der Hauptkammer durch die einzelnen Stufen verbindende, durch Schieber regulierbare Verbindungsrohre vergrößert wird und eine die Hauptgasleitung nicht störende regelbare Nebengasleitung vorgesehen ist, die vom Boden der Hauptkammer ausgeht und von oben in die hinteren Kammern eintritt. Zweckmäßig sind die Endkammern durch diagonale Zwischenwände in mehrere untereinander durch Rohrleitungen verbundene Abteilungen geteilt, deren jede sich vom Eintritt der Gase gegen den Austritt zu stufenförmig oder allmählich verjüngt.

**Kl. 12i. Nr. 271102** vom 17/6. 1912. [2/3. 1914].

**Häberlein**, Berlin-Grunewald, *Verfahren zur Krystallisation von heißen Salzlösungen in kontinuierlich arbeitenden Apparaten*, aus denen das krystallisierte Salz mechanisch herausbefördert wird. Die Menge der den Abteilungen oder Gruppen von Unterabteilungen des Krystallisatortröges zugeführten Kühlflüssigkeit wird stufenweise so verringert, daß die für die Gewinnung wohlausgebildeter, grobkörniger Krystalle jeweils erforderlichen Betriebsbedingungen in bezug auf das Temperaturgefälle und den Temperaturunterschied zwischen Kühlflüssigkeit und Lsg. an den verschiedenen Stellen des Krystallisationsapp. gesichert werden.

**Kl. 12i. Nr. 271246** vom 9/12. 1911. [5/3. 1914].

(Zus.-Pat. zu Nr. 257685; C. 1913. I. 1314.)

**G. Sauerbrey Maschinenfabrik Akt.-Ges.**, Staßfurt, *Vorrichtung zur Ausföhrung des Verfahrens zum Auskrystallisieren von heißgesättigten Salzlösungen, ins-*

besondere Kalisalzlösungen nach Patent 257685, dadurch gekennzeichnet, daß die Krystallisationsplatten nahezu horizontal angeordnet und von einem Blechgehäuse umschlossen sind, durch welches mittels eines Ventilators im Gleich- oder Gegenstrom zur Salzlsg. atmosphärische, nach Erfordern vorgekühlte Luft gedrückt wird.

**Kl. 12o. Nr. 271147** vom 12/1. 1908. [2/3. 1914].

**Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering)**, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Campher aus Borneolen*, dadurch gekennzeichnet, daß man *Borneol* oder *Isoborneol* mit oder ohne Lösungsmittel bei Ggw. von Metallen erhitzt, welche die Eigenschaft haben, aus den Borneolen Wasserstoff abzuspalten, wie z. B. Nickel, Kobalt, Kupfer. Als besonders geeignet erweisen sich Kobalt und Nickel. Als Lösungsmittel kommen alle Substanzen in Betracht, die bei der angewandten Temp. die Borneole lösen und weder diese, noch die Metalle chemisch beeinflussen. Bei niedrig siedenden Lösungsmitteln wird in Druckgefäßen gearbeitet. Sieht man von Lösungsmitteln ab, so werden die Borneole in Ggw. der Metalle am besten in geschlossenem Gefäß erhitzt. Als vorteilhaft erweist es sich, die Metalle sukzessive zuzugeben, weil hierdurch die Rk. vollständiger verläuft, als wenn man von vornherein eine große Menge Metall anwendet.

**Kl. 12o. Nr. 271157** vom 8/1. 1909. [5/3. 1914].

(Zus.-Pat. zu Nr. 271147; s. vorst. Ref.)

**Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering)**, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Campher aus Borneolen*. Die Zeitdauer der Rk. kann bedeutend abgekürzt werden, wenn man die Rk. bei Ggw. von Alkalien oder Erdalkalien ausführt. In gleicher Weise wird die Reaktionsdauer erheblich abgekürzt, wenn man behufs Darstellung von *Campher* Dämpfe der *Borneole* für sich allein oder in Mischung mit indifferenten Gasen bei höheren Temp. über fein verteilte Metalle leitet, die einen Zusatz von Alkalien oder Erdalkalkalien erhalten haben.

**Kl. 12o. Nr. 271158** vom 3/1. 1913. [5/3. 1914].

(Zus.-Pat. zu Nr. 257641; früheres Zus.-Pat. 268829; C. 1914. I. 506.)

**Felix Heinemann**, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Salzen arsen- und phosphorhaltiger Fettsäuren*. Die gemäß dem Hauptpat. erhältlichen Säuren, z. B. *Chlorarsenbehenolsäure*, werden in ihre Eisensalze übergeführt. Die Prodd. haben vor den bekannten phosphor- und arsenhaltigen Eisenpräparaten den Vorzug, daß sie einerseits Arsen, bezw. Phosphor in lipidlöslicher Form abspalten, u. andererseits die gute Verträglichkeit der nach dem Verfahren des Hauptpatents erhältlichen Prodd. zeigen.

**Kl. 12o. Nr. 271159** vom 31/1. 1913. [5/3. 1914].

(Zus.-Pat. zu Nr. 257641; s. vorst. Ref.)

**Felix Heinemann**, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Arsen und von Phosphor enthaltenden Fettsäuren*. Es wurde gefunden, daß man anstatt der fertigen Trihalogenderivate des Arsens u. Phosphors auch solche Reagenzien verwenden kann, welche diese Halogenderivate ohne Abspaltung von Wasser liefern, wie Phosphor oder Arsen u. Sulfurylchlorid oder  $As_2O_3$  u. Thionylchlorid usw. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darstellung der *Chlorarsenbehenolsäure* aus Behenolsäure und von *Chlorarsenstearolsäure* aus Stearolsäure.

**Kl. 12p. Nr. 270994** vom 9/10. 1912. [2/3. 1914].

**Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering)**, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Sulfoverbindungen der 2-Phenylchinolin-4-carbonsäure oder deren*

*Derivate*, dadurch gekennzeichnet, daß man die 2-Phenylchinolin-4-carbonsäure oder deren Derivate nach den üblichen Methoden mit sulfierenden Mitteln behandelt. — *Sulfo-2-phenylchinolin-4-carbonsäure*, aus 2-Phenylchinolin-4-carbonsäure beim Erhitzen mit konz.  $H_2SO_4$  auf 175—190° in ca. 7 Stdn., Krystalle aus 40%ig. A., ist bei 250° noch nicht geschmolzen, l. in w. W., Alkalien, b. verd. Mineralsäuren, unl. in organ. Fl. — *Sulfo-6-methyl-2-phenylchinolin-4-carbonsäure*, aus 6-Methyl-2-phenylchinolin-4-carbonsäure, Krystalle aus 35%ig. A.

**Kl. 12r. Nr. 270993** vom 22/8. 1912. [2/3. 1914].

**Martin Wendriner**, Zabrze, *Verfahren zur Herstellung eines hochwertigen, reinen und hellen Cumaronharzes aus Schwerbenzolen von etwa 160—180° Siedepunkt*, sowie einer wohlriechenden, wasserhellen und im Lichte nicht nachdunkelnden *Solventnaphtha* unter Vermeidung von Emulsionen und Ausscheidungen von Säureharzen. Die Naphtha wird nach event. Entfernung der sauren und basischen Öle mit 3—5 Volumprozent Schwefelsäure von 60° Bé. angerührt und darauf unter stetem Rühren mit höchstens  $\frac{1}{4}$  Volumprozent konz. Schwefelsäure in dünnem Strahle versetzt, bis hierdurch die Temp. auf 110—120° gestiegen ist, worauf die Arbeit in bekannter Weise durch Abziehen der harzfreien S., Neutralisation und Dest. zu Ende geführt wird.

**Kl. 22a. Nr. 270861** vom 9/12. 1910. [2/3. 1914].

**Leopold Cassella & Co.**, G. m. b. H., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung diazotierbarer Baumwollfarbstoffe*, darin bestehend, daß man die Diazoverb. der von auxochromen Gruppen freien *Aminophenyl-naphthimidazol-* und *-benzimidazolsulfosäuren* mit solchen Azofarbstoffkomponenten kuppelt, durch die in das Molekül der entstehenden Farbstoffe eine diazotierbare Aminogruppe eingeführt wird. Als derartige Komponenten kommen primäre Amine mit freier p-Stellung, wie p-Xylidin,  $\alpha$ -Naphthylamin und besonders Aminonaphtholsulfosäuren und ihre Derivate, wie Aminobenzoylaminonaphtholsulfosäuren, Aminophenyl-naphthimidazol-, -naphthothiazol- oder -naphthotriazinooxysulfosäuren in Betracht. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Anwendung der *m-Aminophenyl-1,2-naphthimidazol-6-sulfosäure*.

**Kl. 22a. Nr. 270942** vom 7/12. 1912. [2/3. 1914].

(Zus.-Pat. zu Nr. 269799; C. 1914. I. 719.)

**Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning**, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Monoazofarbstoffen für Wolle*, darin bestehend, daß man die Äthylbenzylanilinsulfosäure ersetzt durch die durch Sulfurieren von Dibenzylanilin und Benzyl-o-toluidin erhältlichen Sulfosäuren. Die Farbstoffe färben Wolle in gelben bis orangefarbenen Tönen von guter Echtheit an. Die *Dibenzylanilindisulfosäure* entsteht durch Behandeln von Dibenzylanilin mit Monohydrat bei 100°, bis eine Probe klar in Sodalsg. l. Die freie S. ist äußerst l. und nicht abscheidbar. Man gewinnt sie am besten als neutrales Natriumsalz, welches aus der alkal. gemachten wss. Lsg. auf Zusatz von Salz als voluminöse M. ausfällt; ll. in W.; kristallisiert in kleinen Blättchen. Mit Nitrit und Salzsäure behandelt, liefert die Disulfosäure eine sl. Nitrosoverb., welche in saurer Lsg. gelbrot, in alkal. grüngelb gefärbt ist. Die *Benzyl-o-toluidinmonosulfosäure* entsteht beim Behandeln von Benzyl-o-toluidin mit Monohydrat bei 100° bis zur klaren Sodalslöslichkeit. Auch diese S. ist äußerst l. in W. und wird wie die vorhergehende Disulfosäure als Natriumsalz gewonnen; sie liefert mit Nitrit und Salzsäure ein farbloses Nitrosamin, welches sich mit Diazoverbb. nicht mehr vereinigt.

**Kl. 30h. Nr. 271089** vom 2/9. 1913. [2/3. 1914].

Leopold Sarason, Berlin-Westend, *Waschmittel*, bestehend in zerkleinerten Weizenkeimen.

**Kl. 40c. Nr. 271136** vom 14/11. 1912. [5/3. 1914].

Heinrich Heimann, Berlin, *Verfahren zur Gewinnung reinen Zinkoxyds aus Rohoxyden, welche neben Zinkoxyd noch Bleioxyd enthalten*, dadurch gekennzeichnet, daß man mit einer Lsg. von Ätzalkali das Blei aus dem Rohoxyd auslaugt, diese Lsg. alsdann unter Verwendung von unl. Elektroden, die in die Lsg. eingetaucht werden, der Einw. eines elektrischen Stromes aussetzt, wobei sich an der Kathode Bleischwamm und an der Anode eine unl. Bleiverb. ausscheidet, worauf die auf diese Weise in nahezu reine Ätzalkalilsg. zurückverwandelte Laugungsfl. von neuem auf frisches Rohoxyd gegeben wird, um daraus von neuem Blei zu lösen, das alsdann wiederum durch den elektrischen Strom ausgefällt wird.

**Kl. 57b. Nr. 271041** vom 17/12. 1912. [2/3. 1914].

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, *Tellur-Tonbad für photographische Silberbilder*. Es wurde gefunden, daß man mit einer Auflösung von Tellur in Schwefelalkalien Silberbilder in Tönen färben kann, die sich von den Selenfärbungen durch eine bläulichere Nuance unterscheiden, die dem Ton der goldgetonten Celloidinbilder sehr viel ähnlicher ist als die entsprechende Selen-tonung.

**Kl. 79c. Nr. 271098** vom 15/9. 1912. [2/3. 1914.].

Fr. Carl Fresenius, Offenbach a. M., *Verfahren zur Entfernung oxalsaurer Salze aus Tabak*. Der Tabak wird mit bewegten, verdünnten Lsgg. von den Tabak nicht schädigenden, organischen SS., wie Citronensäure, in dem vorhandenen Oxalat äquivalenten Mengen bei niederen Temp. unter dem Druck von Kohlendioxyd oder anderen Gasen in geschlossenen Gefäßen behandelt.

**Kl. 85a. Nr. 271144** vom 14/3. 1912. [4/3. 1914].

(Die Priorität der englischen Anmeldung vom 17/3. 1911 ist anerkannt.)

Max von Recklinghausen, Paris, *Vorrichtung zum Sterilisieren von Wasser und anderen Flüssigkeiten mittels ultravioletter Strahlen*. Die zu sterilisierende Fl. fließt in einer um die Strahlenquelle (Lampe) angeordneten, geschlossenen Schlange aus Quarz, welche ihrerseits von einer reflektierenden Hülle umgeben ist, welche die diese treffenden Strahlen der Quarzschlange zurückführt.

**Kl. 85b. Nr. 270931** vom 19/1. 1913. [2/3. 1914].

Wilhelm Günther, Cassel, *Verfahren zum Haltbarmachen von zum Weichmachen des Wassers dienenden Sulfatablaugen*. Um ein beschleunigtes Trocknen zu erreichen, wird die zu trocknende Schicht dünn gewählt, und erforderlichenfalls wird die Temp. für die Verdampfung des W. durch Vakuum herabgedrückt. Die Haltbarkeit der Trockensubstanz wird wesentlich durch die Abbindung des freien Alkalis mittels Kohlensäure erhöht. Letztere tritt durch die große Oberflächenvermehrung der getrockneten Laugen leicht ein, indem sie aus der Luft die Kohlensäure aufnimmt. Kohlensäurereiche Gase beschleunigen die Abbindung. An Stelle der Einw. der Kohlensäure auf die getrocknete Substanz kann auch eine teilweise oder völlige Abbindung des freien Alkalis vor der Trocknung erfolgen. Dies ist besonders dann zu empfehlen, wenn solche h. Gase zur Verfügung stehen.