

# Chemisches Zentralblatt.

1915 Band II.

Nr. 1.

7. Juli.

## Allgemeine und physikalische Chemie.

**A. Boutaric**, *Einige Folgerungen aus einer Formel Lord Rayleighs in bezug auf trübe Medien*. Wenn man in ein homogenes Medium vom Brechungsindex  $\mu_0$  Partikelchen vom Volumen  $T$  und der Anzahl  $n$  pro ccm einführt, so ändert sich der Brechungsindex nach  $\mu$ , und es besteht die Beziehung  $\mu - \mu_0 = n T \frac{D' - D}{2D}$ , wo  $D'$  die optische D. der Partikelchen und  $D$  die des homogenen Mediums ist. Ferner besteht für kugelförmige Partikelchen die Beziehung  $\frac{D' - D}{D} = 3 \frac{K' - K}{K' + 2K}$ , wo  $K$  die dielektrische Konstante des homogenen Mediums und  $K'$  die der Partikelchen ist. Aus diesen Gleichungen werden einige Schlüsse gezogen, die im Original nachzulesen sind. (Journ. de Chim. physique **12**. 517–25. 15/10. [5/4.] 1914. Lab. f. Physik an d. Univ. Montpellier.) MEYER.

**Alois Bilecki**, *Gedanken über das periodische System der chemischen Elemente*. Vf. erörtert kritisch die verschiedenen graphischen Darstellungsarten des *periodischen Systems* und bespricht dann eine Modifikation der CROOKESschen Kurve, die er für die geeignetste Unterlage zur Fortentwicklung des Systems der Elemente hält. Die neue Form ist durch eine Raumkurve gegeben, die — entsprechend dem paarigen Aufbau des Systems — aus um eine gerade Hauptachse paarig angeordneten Lemniskaten besteht. Die Kurve gliedert sich in ungleich lange Zyklen, deren jeder zwei gleich lange Perioden umfaßt. Als Grenzpunkte zwischen den einzelnen Gliedern dieses periodischen Aufbaues werden die Edelgase angenommen. Die Längen der Zyklen verhalten sich wie die Quadrate der ungeraden Zahlen. Der innerhalb der Perioden auftretende Wechsel der Eigenschaften der Elemente läßt sich durch eine weitere Gliederung derselben in ungleiche Phasen zum Ausdruck bringen, die durch Elemente mit kleinster Valenz (0 oder 1) und niedrigstem F. begrenzt werden. Durch Anwendung polarer Koordinaten und Zweiteilung der Perioden in parallele Bahnen treten die Regelmäßigkeiten der neuen Form des Systems noch deutlicher hervor. In einer Schlußbetrachtung wird die Frage nach dem Zusammenhang des periodischen Systems mit der Entstehung der Elemente untersucht. (31 Seiten. Troppau 1915. BUCHHOLZ & DIEBEL.) BUGGE.

**J. R. Rydberg**, *Untersuchungen über das System der Elemente*. Umfangreiche spekulative Betrachtungen, die im Original nachzulesen sind und sich an frühere Darlegungen des Vf. (vgl. Philos. Magazine [6] **23**. 144; C. 1914. II. 1086) über die Aufstellung eines Systems der Elemente, über Valenzen und über Regelmäßigkeiten bei den Atomgewichten anschließen. (Journ. de Chim. physique **12**. 585–639. 31/3. Lund. Physikal. Inst. d. Univ.) MEYER.

**F. A. H. Schreinemakers**, *Gleichgewichte in ternären Systemen XVII*. (Vgl. Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Proceedings **16**. 1136; C. 1914. II. 559.)

Es wird der Fall behandelt, daß als feste Phase eine binäre Verb. einer flüchtigen und einer nicht flüchtigen Komponente auftritt. Dies tritt z. B. im System  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{W} + \text{A}$ . ein, wenn  $\text{Na}_2\text{SO}_4 - 10\text{H}_2\text{O}$  Bodenkörper ist, oder im System  $\text{FeCl}_3 + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$  mit  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 - 12\text{H}_2\text{O}$  als Bodenkörper. Wird eine Phase mehr zugelassen, so kann außerdem noch die reine nichtflüchtige Komponente, etwa  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , vorkommen. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam 1914. 719—33. 20/11.; Sep. v. Vf.)

BYK.

**Gregory Paul Baxter**, *Zweiundzwanzigster Jahresbericht der Atomgewichts-kommission. Über die während des Jahres 1914 veröffentlichten Bestimmungen.* Besprechung der mitgeteilten Arbeiten über Atomgewichtsbest. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 407—17. März. [21/1.] Cambridge, Mass.)

STEINHORST.

**L. Gay**, *Anwendung des Begriffes des Ausdehnungsbestrebens auf die theoretische Untersuchung der Hydrate.* Diese Abhandlung deckt sich inhaltlich mit früheren (C. r. d. l'Acad. des sciences 160. 64. 171; C. 1914. II. 721) desselben Vf. (Journ. de Chim. physique 13. 33—51. 31/3. 1915. [27/12. 1914]. Vogesenarmee, Feldzug 1914.)

MEYER.

**Georg v. Hevesy** und **Elisabeth Róna**, *Die Lösungsgeschwindigkeit molekularer Schichten.* (Vgl. v. HEVESY, Physikal. Ztschr. 16. 52; C. 1915. I. 652.) Die „unendlich dünnen“ Schichten, deren Auflösungs-geschwindigkeit Vf. untersuchten, bestanden aus dem auf einer Quarzplatte abgeschiedenen aktiven Nd. von *Thoriumemanation* (*Thorium B + C*). Die Gesamtmasse dieses Gemisches von Bleiisotop u. Wismutisotop betrug  $5 \cdot 10^{-11}$  g; sie entsprach also, da zur Bedeckung der gleichen Fläche mit einer molekularen Schicht Blei  $2 \cdot 10^{-6}$  g erforderlich sind, sicherlich einer Schicht Blei und Wismut von molekularer Dicke. Durch Best. der  $\beta$ -Aktivität der Quarzplatte zu Beginn des Vers. und nach Behandlung der Platte mit W. und SS. von verschiedener Konzentration ließ sich feststellen, wieviel % des aktiven Nd. in Lsg. gegangen war. Es ergab sich, daß die Lösungsgeschwindigkeit molekularer Schichten qualitativ dasselbe Verhalten zeigt wie die Lösungsgeschwindigkeit endlicher Schichten. Bei Anwendung von  $\text{HNO}_3$  als Lösungsmittel wächst sie mit steigender Konzentration der S., mit abnehmender Viscosität und mit der absoluten Löslichkeit der betreffenden Substanz. Die Ggw. von Pb-Ionen in der Lsg. vermindert die Lösungsgeschwindigkeit des mit dem Blei isotopen ThB, ohne daß sie z. B. die des mit Bi isotopen ThC beeinflußt. Durch „Indizieren“ von Chlorblei mit ThB läßt sich die Austauschgeschwindigkeit zwischen den Molekülen von festem *Bleichlorid* und einer gesättigten Lsg. von  $\text{PbCl}_2$  ermitteln; im Falle einer endlichen Schicht verschwindet sie neben der Lösungsgeschwindigkeit, im Falle einer molekularen Schicht wird sie kommensurabel. — In einem Anhang wird über die Best. der Löslichkeit von *Bleichromat* in W. mit Hilfe von ThB als Indicator berichtet. Für die Löslichkeit bei 20° wurde der Wert  $2 \cdot 10^{-7}$  Mol/Liter ermittelt. (Ztschr. f. physik. Ch. 89. 294—305. 9/3. 1915. [Juni 1914.] Budapest. III. Chem. Inst. d. Univ.)

BUGGE.

**I. Traube** und **F. Köhler**, *Über die Bildungs- und Lösungsgeschwindigkeit, sowie Quellung von Gelen.* Es wurde festgestellt, daß die Bildungsgeschwindigkeit von Gelatinegelen bei Zusatz indifferenten Narkotica entsprechend den narkotischen Wrkkg. der Stoffe verzögert wird. Diese Erfahrungen am Gelatinegel stehen mit den von SCHRUYER (Proc. Royal Soc. London. Serie B. 83. 96; 87. 366; C. 1911. I. 1298; 1914. I. 2112) für das Natriumcholat gewonnenen Ergebnissen in bestem Einklang. Nichtleiter, die die Oberflächenspannung des W. erhöhen, wie z. B. die Zuckerarten und Glycerin, beschleunigen ebenso wie Pepton die Gelbildung. Die

Geschwindigkeit der Lösung des Gelatinegels wird in der gleichen Reihenfolge der narkotischen Wrkgg. durch dieselben Narkotica nicht verzögert, sondern beschleunigt, auch gegenüber allen anderen Stoffen stehen Geschwindigkeit der Gelbildung und Gellösung in reziprokem Verhältnis. SS. beschleunigen in sehr geringen konz. (<0,01 Mol. im Liter) die Gelbildung, alsdann erfolgt eine Hemmung, welche bei einer mittleren Konzentration von etwa 0,019 Mol. pro Liter ein Maximum erreicht. Bei der Gellösung ist das Verhalten der SS. umgekehrt. Die Säurewirkung ist stärker als die indifferenten Stoffe, ihre Kurven erinnern an die Säurekurven der Fermentwirkung. Basen verzögern gleichfalls in hohem Maße die Gelbildung und beschleunigen die Gellösung. Die Unterschiede der Wrkgg. für die Anionen und Kationenreihe, der Einfluß der Alkaloide, der Nichtleiter mit Oberflächenspannung herabsetzender und vermehrender Wrkg. ist im Original nachzulesen. — Der größeren Geschwindigkeit der Gellösung entspricht eine größere Quellbarkeit. Das Maximum der hemmenden Wirkung der SS. auf die Gelbildungsgeschwindigkeit des Gelatinegels fällt sehr angenähert quantitativ zusammen mit dem Maximum der Quellbarkeit für Gelatine und Fibrin, sowie auch dem Reibungsmaximum für Gelatine und Serumalbumin. Vf. legt Wert auf die Beziehungen seiner Versuchsergebnisse zu biologischen und medizinischen Prozessen. (Intern. Ztschr. f. Biol. 2. 42—84. 23/2. 1915. [17/12. 1914.] Charlottenburg, Techn. Hochschule.) FRANCK.

J. Livingston R. Morgan, *Das Tatesche Gesetz. Eine Antwort an Herrn Lohnstein.* Eine Erwiderung auf eine Abhandlung von LOHNSTEIN (Ztschr. f. physik. Ch. 84. 410; C. 1913. II. 1190), in der verschiedene Einwände zurückgewiesen werden. Es werden dann die genauen Grenzen festgestellt, zwischen denen die Gesetze: Oberflächenspannung = Konst. · Tropfengewicht, und Tropfengewicht/Mundstückdurchmesser = Konst. gelten, und außerdem wird gezeigt, daß die Gültigkeit dieser Gesetze durch vorhergehende Beobachtung der Tropfenform vorausgesagt werden kann. Wenn der Tropfen „normal“, d. h. sackähnlich geformt ist, mit parallelen Seiten wenigstens in einem Teile seiner Erstreckung, so erweisen sich die beiden Gesetze, sowie auch  $\gamma = w/0,0635 \cdot 2\pi r$  als gültig. Als normal wird das Mol.-Gew. einer Fl. dann bezeichnet, wenn die Substitution seines Gasmolekulargewichtes mit den Daten für  $\gamma$  und  $d$  bei  $t^0$  in

$$\gamma \left( \frac{M}{d} \right)^{2/3} = 2,115 (t - t_0 - 6)$$

zu einem berechneten Werte von  $t$  führt, der von der Beobachtungstemp. unabhängig ist. Es wird ferner gezeigt, daß im allgemeinen weder das Gesetz von TATE, noch das von LOHNSTEIN gilt, während das strenge empirische Gesetz, welches MORGAN und seine Mitarbeiter gefunden haben, als der strenge Teil des einen oder des anderen betrachtet werden kann. (Ztschr. f. physik. Ch. 89. 385—410. 30/3. 1915. [25/12. 1913.] New York City. Lab. f. physik. Chemie. Columbia-Univ.) MEYER.

Harald Nordenson, *Über die elektrische Leitfähigkeit von kolloiden Lösungen.* Vf. erörtert die Frage, in welchem Maße die Elektrolyte einerseits u. das Kolloid allein andererseits Ursache der elektrischen Leitfähigkeit sind. Aus dem STOKESschen Gesetz ergibt sich, daß die maximale Ladung ( $e$ ) eines kolloiden oder suspendierten Teilchens seinem Radius ( $r$ ) proportional, oder  $e/r$  konstant ist. Die von einer gewissen Substanzmenge hervorgerufenen Leitfähigkeiten verhalten sich, wenn sie einmal iondispers, ein anderes Mal kolloid gelöst werden, umgekehrt wie die zweite Potenz ihrer Radien. Die Eigenleitfähigkeit eines Kolloids läßt sich also, wenigstens der Größenordnung nach, berechnen, wenn die Konzentration und die Teilchengröße bekannt sind. Die Eigenleitfähigkeit von mäßig konz. u. mäßig

hochdispersen Kolloiden (z. B. Metallsole) erreichen keine meßbaren Werte; die hier erhaltenen Werte rühren nur von kleinen Elektrolytmengen her. In Kolloiden von hoher Konzentration und hohem Dispersitätsgrad (nichtmetallische Kolloide, z. B. Eisenoxyd, Berliner Blau, Thoriumoxyd) kann die Eigenleitfähigkeit meßbare Werte erreichen, wobei aber dem Einfluß adsorbierter Elektrolyte Rechnung zu tragen ist. (Kolloid-Zeitschrift 16. 65–69. März. [25/2.] Upsala. Chem. Univ.-Lab.)

GROSCHUFF.

**R. Ed. Liesegang**, *Keimwirkungen in Gelen*. Die Anschauungen über das Wesen der eigentlichen, nur auf molekulare Reichweiten gehenden Keimwrgg. sind noch nicht geklärt. Die weiter reichende Beeinflussung ist dagegen auf einfache Diffusionsvorgänge zurückführbar. In besonders reiner Form lassen sich diese Vorgänge in einem Medium untersuchen, in welchem wohl Diffusion, nicht aber Strömung möglich ist. Vf. erörtert deshalb zusammenfassend bekannte Beobachtungen über *Gaskeime*, *Keimisolierung durch Höfe*, *Keimwirkung nichtkristalliner Stoffe*, *Vorkeimen in Gallerten*. (Kolloid-Zeitschrift 16. 76–79. März. [15/2.] Frankfurt a. M.)

GROSCHUFF.

**H. Freundlich und John A. Gann**, *Über kolloide Lösungen und Chloroform*. Es wurde im Zusammenhang mit den Unterss. von LOEWE (Biochem. Ztschr. 42. 150. 190. 207; C. 1912. II. 1133. 1134) untersucht, ob sich Lsgg. von Fetten in Chlf. wie kolloide Lsgg. verhalten, und ob diese Lsgg. Farbstoffe durch Adsorption aufnehmen. Folgende Resultate wurden erhalten: 1. Lsgg. von reinen Fetten in Chlf. nehmen Methyleneblau (und andere bas. Farbstoffe) nicht stärker auf als Chlf. selbst; sehr wenig nimmt auch reiner Walrat in Chloroformlösung auf; merklich mehr unter denselben Bedingungen unreine, säurehaltige Fette und Walrat. — 2. Schüttelt man eine Lsg. von etwas säurehaltigem Walrat oder Fett in Chlf. mit einer wss. NaOH-Lsg., so bekommt man eine oft überaus beständige Walrat-Chloroformmilch, die die disperse Phase zum großen Teil in mikronischer Verteilung enthält. Die disperse Phase besteht wahrscheinlich aus einer wss. Seifenlösung, die von seifehaltigen Membranen umhüllt ist. Diese Walrat-Chloroformmilch gleicht z. B. den von HOLDE (Kolloid-Zeitschrift 3. 270; C. 1909. I. 879) beschriebenen Emulsionen von W. in harzseifenhaltigen Maschinenölen. — 3. Die Verseifung von Methyleneblau zwischen W. und der Walrat-Chloroformmilch entspricht weitergehend einer Adsorption: es stellen sich glatte Gleichgewichte ein, es gilt die Adsorptionsisotherme. — 4. Auch die Aufnahme von Methyleneblau durch eine chloroformige Lsg. von säurehaltigem Tristearin (ohne Behandlung mit Alkali) verhält sich durchaus wie eine Adsorption. — 5. Die große Ähnlichkeit im Verhalten der Walrat-Chloroformmilch und der Chloroformlösung eines unreinen Fettes mit dem der Chloroformlösungen von Lipoiden (LOEWE l. c.) machen es wahrscheinlich, daß auch bei diesen die disperse Phase wasserhaltig ist. Vf. erörtern, welche Gründe zugunsten der Annahme von CZAPEK (Intern. Ztschr. f. Biol. 1. 113; C. 1914. II. 1055) sprechen, daß Lipide in kolloider Verteilung in der Plasmahaut vorhanden sind, und ferner die Schwierigkeit, sie etwa unmittelbar durch Färben nachzuweisen (Intern. Ztschr. f. Biol. 2. 1–18. 23/2. [16/11. 1914.] Braunschweig. Phys.-chem. Institut, Techn. Hochschule.)

FRANCK.

**Paul Othmer**, *Studien über das spontane Krystallisationsvermögen*. (Vgl. TAMMANN, „Krystallisieren und Schmelzen“, p. 131 und 148; Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1911. 236. 325; C. 1911. II. 1091. 1092; Ann. d. Physik. [4] 36. 1027; C. 1912. I. 539; Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1913. 335; Ztschr. f. physik. Ch. 85. 273; C. 1913. II. 2084.) I. Die spontane Krystallisation unterkühlter Fll. ist ein Vorgang, der, wie Verss. des Vf. an *Piperonal*, ferner an *Allylthioharnstoff*

(Thiosinamin), Phenol, Betol, Vanillin, Stearinsäure, Laurinsäure, Naphthalin, Salol über die *Abhängigkeit des spontanen Krystallisationsvermögens von der Temperatur zeigen*, in einzelnen Punkten der Fl. auftritt und ferner in hohem Maße dem Zufall unterworfen ist, da einerseits bei gleicher Temp. die *Kernzahl* stark schwankt und andererseits bei verschiedenen Temp. die Schwankungen in der Kernzahl um so größer sind, je geringer die Kernzahl im Mittel ist, und um so kleiner, je mehr Kerne durchschnittlich entstehen. Nimmt man mit OSTWALD ein größeres metastabiles Gebiet an, so müßte ein Temperaturpunkt existieren, in welchem die Kernzahl unstetig wird. Eine derartige Unstetigkeit jedoch besteht nicht, da die Kernzahl ganz im Sinne der Wahrscheinlichkeitstheorie stetig zu immer tieferen Werten herabsinkt. Die Anzahl der entstehenden Kerne nimmt nicht proportional der M. zu, ist also nicht lediglich eine Funktion der M., sondern hängt in hohem Maße von der Oberfläche ab (sei es, daß die Oberflächenschicht selbst für die B. der Kerne günstig ist, sei es, daß nur ein Einfluß der Gefäßwandung vorliegt). Wenn hohe Krystallisationsgeschwindigkeit die direkte Messung der Kernzahl hindert, so kann man durch Messung der Zeit bis zum Erscheinen des ersten Kerns einen Schluß auf die Kernzahl ziehen, da mit sinkender Kernzahl die Krystallisationszeit steigt und umgekehrt.

Es ist zwar stets eine Grenze feststellbar, oberhalb der die Krystallisation innerhalb einer gewissen Zeit nicht eintritt, und unterhalb der der Stoff in krystallisiertem Zustand realisiert werden kann. Diese *Realisationskurve des krystallisierten Zustandes* im Zustandsdiagramm ist aber nicht identisch mit einer *metastabilen Grenze*; sie entspricht lediglich dem Gebiet des starken Ansteigens der Kernzahl in der Kernzahlkurve. Die LIESEGANGSchen Ringe in übersättigten Lsgg. und das Verh. des Berechnungsindex erkaltender Lsgg. nach MIERS und ISAAC kann ebensowenig als Beweis der Existenz eines Metastabilitätsgebietes angesehen werden. Auch die Tatsache, daß in unterkühlten Schmelzen die Krystallisation nach ihrer Einleitung mit konstanter Geschwindigkeit fortschreitet, in übersättigten Lsgg. dagegen nicht, deutet nicht auf Metastabilität im letzteren Fall, da sich jeder Krystall mit einer Schicht gesättigter Lsg. umgeben muß, die das Herantreten weiterer übersättigter Lsg. hindert.

II. Das eigentümliche Verhalten der spontanen Krystallisation weist auf eine atomistische Struktur der Fl. und Schmelzen hin, das spontane Krystallisationsvermögen läßt sich sogar zur Erforschung der molekularen Zus. von Fl. heranziehen, bei der andere Methoden versagen. Verss. über den *Einfluß der Temp. der Schmelze auf die Kernzahl bei nachträglicher Unterkühlung an Piperonal, 4-Brom, 1,3-Dinitrobenzol, Betol, Palmitinsäure* zeigen, daß die Kernzahl abnimmt, je höher und je länger die Schmelze vorher über dem F. erhitzt war. Vf. schließt daraus, daß sich in der Schmelze anisotrope Moleküle befinden, und daß oberhalb des F. ein (irreversibler) Übergang anisotroper in isotrope Moleküle stattfindet.

III. Die molekulare Entropieänderung beim Schmelzen,  $M \cdot r_p / T_s$ , ist nach TAMMANN eine von der Natur des Stoffes unabhängige Konstante und beträgt etwa 13,5 cal., wenn der betreffende Stoff aus nur einer Molekülart besteht, und sich beim Schmelzen sein Mol.-Gew. nicht ändert. Da die Fettsäuren und ihre Ester, soweit ihre Entropieänderungen beim Schmelzen bekannt sind, sehr viel höhere Werte als 13,5 cal. zeigen, so muß sich beim Schmelzen aus den Molekülen der Krystalle eine Molekülart von abnorm hohem Entropiegehalt bilden, und dies, wenn dieser Prozeß nicht sehr schnell verläuft, in einer Änderung des spontanen Krystallisationsvermögens mit der Unterkühlungszeit zum Ausdruck kommen. Vf. bestimmte daher die *Abhängigkeit der Kernzahl von der Unterkühlungszeit bei Myristinsäure, myristinsäurem Methyl, Trimyristin, Palmitinsäure, Tripalmitin*, welche sämtlich durch eine abnorm hohe molekulare Entropieänderung ausgezeichnet

sind. In allen Fällen wuchs die Kernzahl bedeutend stärker als proportional der Unterkühlungsdauer. Je höher der Stoff vor der Unterkühlung erhitzt war, um so weniger Kerne bildeten sich. Vf. führt dies ebenfalls darauf zurück, daß beim Schmelzen eine Umwandlung von zur Krystallisation befähigten Molekülen in solche, die hierzu nicht befähigt sind, erfolgt.

IV. Bei Stoffen mit anomaler Entropieänderung beim Schmelzen ist die Abhängigkeit des spontanen Krystallisationsvermögens von der Unterkühlungszeit häufig eine solche, daß sie das *Auftreten instabiler Formen* besonders begünstigt. *Trimyristin*: 2 instabile Formen F. 32,1° und 41,8°; stabile Form F. 55°; die von REIMER und WILL erhaltene Form mit F. 49° konnte Vf. nicht auffinden. — *Tristearin*: 2 instabile Formen F. 54,5° und 64,5°; stabile Form F. 70,8°. — *Tri-laurin*: instabile Form F. 34,0°; stabile Form F. 44,3°. — *Tripalmitin*: stabile Form F. 62°; eine instabile Form konnte nicht erhalten werden.

V. Vf. untersuchte den *Einfluß von Metallen* (Pt, Ag, Ni, Cu, Fe, Pd als Draht) *auf das spontane Krystallisationsvermögen von Piperonal und Betol*. Die Kernzahl wird fast stets erhöht. Die Kerne bilden sich nicht an der Oberfläche des Metalles, sondern ganz regellos in der Fl. Die Metalle scheinen an die Fl. Stoffe unbekannter Natur abzugeben, welche die Kernzahl beeinflussen. (Ztschr. f. anorg. Ch. 91. 209–47. 6/4. [9/2.] Göttingen. Inst. für physik. Chemie der Univ.)

GROSCHUFF.

H. Freundlich und E. Hase, *Über die Geschwindigkeit des Adsorptionsrückganges*. (Vgl. FREUNDLICH u. SCHUCHT, Ztschr. f. physik. Ch. 85. 660; C. 1914. I. 1138.) Vff. bestimmten die Geschwindigkeit des *Adsorptionsrückganges an HgS-Sol* mit Neufuchsin und Auramin als Koagulatoren und an *Schwefelsol* mit Neufuchsin. In allen Fällen war der Verlauf ausgesprochen autokatalytisch. Bei HgS-Sol ließ er sich, wie bei den Verss. von FREUNDLICH und SCHUCHT, durch eine Differentialgleichung:

$$dx/dt = 2k_2t(1 + b_2x)(1 - x) \text{ oder: } dx/dt = 2k_3t(1 + b_3x)(1 - x)^2,$$

bei Schwefelsol dagegen eher durch die Gleichung:  $dx/dt = k_1(1 + b_1x)(1 - x)$  wiedergeben. Das HgS blieb während des ganzen Vorganges als Flocken verteilt in der Fl.; der Schwefel dagegen ballte sich zunächst zu zähen Kugeln zusammen, die erst gegen Ende des Verlaufs in mehr krystallinische, schlecht benetzbare Flocken zerfielen. Die Abhängigkeit der Geschwindigkeit des Adsorptionsrückganges von der Farbstoffkonzentration ist auffallend groß; sie läßt sich durch eine Gleichung  $k = \kappa a^p$  ausdrücken ( $a$  die vom Adsorbens adsorbierte Farbstoffmenge,  $\kappa$  und  $p$  Konstanten;  $p$  hat Werte zwischen 2 u. 7). Eine nachträglich nach der Flockung zugesetzte Menge Farbstoff wirkt ebenso beschleunigend, als ob sie von vornherein zugesetzt worden wäre. Der Wendepunkt der Geschwindigkeitskurve hängt wenig oder garnicht von der Farbstoffkonzentration ab; die Kurven sind affin. Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeit des Adsorptionsrückganges ist sehr groß (das  $A$  in der ARRHENIUSSchen Gleichung etwa 15000; ein Ansteigen der Konstanten pro 10° um etwa das 5-fache). Stoffe, wie Saponin, die sonst als Schutzkolloide bekannt sind, hemmen den Adsorptionsrückgang in kleiner Konzentration merklich.

*Koagulationsgeschwindigkeit und Geschwindigkeit des Adsorptionsrückganges* stimmen in allen untersuchten Eigenschaften (autokatalytischer, zeitlicher Verlauf; starker Anstieg der Geschwindigkeit mit der Koagulatorkonzentration, der sich durch eine allgemeine parabolische Gleichung darstellen läßt; einander affine Geschwindigkeitskurven für verschiedene Farbstoffkonzentrationen; als Schutzkolloide bekannte Stoffe hemmen; die Temperaturabhängigkeit läßt sich bei beiden durch die ARRHENIUSSche Gleichung ausdrücken, wenn sie auch bei dem Ad-

sorptionsrückgang viel größer als bei dem einen untersuchten Falle der Koagulationsgeschwindigkeit ist) fast völlig überein. — Auf Grund des Adsorptionsrückganges (bezw. der Koagulationsgeschwindigkeit) läßt sich eine Reihe anderer Erscheinungen erklären, z. B. die Erscheinung, daß sich je nach der Natur des Koagulators die aus kolloidalen Lsgg. ausgefallenen Flocken bald peptisieren lassen, bald nicht (Unterscheidung von umkehrbaren und nichtumkehrbaren Solen); ferner die bei der Unters. der Krystallisationsgeschwindigkeit unterkühlter, durch einen Fremdstoff verunreinigter Schmelzen gefundene Erscheinung, daß der erst gleichmäßig verteilte Fremdstoff nachträglich beim Vergrößern der Krystalle außerhalb derselben abgeschieden wird; die langsame Hydrolyse des Kaliumruthenochlorids (LIND u. BLISS, Journ. Americ. Chem. Soc. 31. 868; C. 1909. II. 968); die kritische Fällungstemp. von Metallsolen in organischen Dispersionsmitteln (SVEDBERG, Studien zur Lehre von den kolloidalen Lsgg., Nova Acta Reg. Soc. Sc. Upsala [IV] 2. Nr. 1. S. 110—24). Der hohe Betrag des beim Adsorptionsrückgang wieder abgegebenen Koagulators (bei Schwefelsöl unter Umständen 50%) und die Geschwindigkeit, mit der sich der Vorgang vollzieht, spricht stark gegen die Anschauung, daß die Adsorption eine Art fester Lsg. ist, dagegen zugunsten der Oberflächenverdichtungstheorie. (Ztschr. f. physik. Ch. 89. 417—63. 30/3. 1915. [28/10. 1914.] Braunschweig. Physik.-chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

E. Giurgea, *Quantitative Messung der Empfindlichkeit der in der drahtlosen Telegraphie benutzten Krystalldetektoren*. Ein Krystalldetektor besitzt je nach der Richtung des durchgeleiteten Gleichstroms verschiedenes Leitvermögen. Doch ist die Differenz der Leitvermögen der tatsächlichen Empfindlichkeit, wie sie durch Angabe eines in den Detektorkreis eingeschalteten Galvanometers gemessen wird, nicht einfach proportional. (Bulletin de la Section scientifique de l'Académie Roumaine 2. 166—71. 13/1. 1914. [19/12. 1913.]) BYK.

J. I. Crabtree, *Die Natur der Überspannung*. (Journ. de Chim. physique 12. 493—516. 15/10. [1/3. 1914.] Univ. Manchester. Lab. f. Elektrochemie. — C. 1913. II. 331.) MEYER.

E. Briner, *Untersuchungen über den Mechanismus der chemischen Reaktion bei elektrischen Entladungen. I. Allgemeine Betrachtungen*. (Vgl. Journ. de Chim. physique 12. 109; C. 1914. I. 1799.) Die chemische Wrkg. elektrischer Entladungen in gasförmigen Systemen wird bisher entweder rein thermisch erklärt oder auf Elektronenwrkg. zurückgeführt. Vf. zieht beide Erklärungsweisen bei seinen Unterss. in Betracht und schreibt auch der photochemischen Wrkg. der elektrischen Entladung noch einen Einfluß zu. Von diesem Standpunkte einer gemeinschaftlichen thermischen, elektronischen und photochemischen Wrkg. aus wird eine Reihe Abhandlungen aus der Literatur besprochen. Die drei Faktoren sollen auch bei den folgenden Unterss. besonders behandelt werden. (Journ. de Chim. physique 12. 526—33. 15/10. [15/6. 1914.] Lab. f. technische u. theoretische Chemie. Genf.) MEYER.

E. Briner und J. Kahn, *Untersuchungen über den Mechanismus der chemischen Reaktion bei elektrischen Entladungen. II. Bildung von Ammoniak*. (S. vorsteh. Ref.) Um zu untersuchen, welchen Einfluß jeder der drei Faktoren: Wärme, Ionisation u. ultraviolette Strahlung bei der elektrischen Entladung auf ein gasförmiges System ausübt, wurde das stationäre Gleichgewicht in derartigen Systemen unter verschiedenen Bedingungen studiert. Es wurde die angedeutete Methode auf das Gasgemisch  $N_2 + 3H_2$  angewendet, wobei elektrische Entladungen in Form von Funken, Bogen und stillen Entladungen benutzt wurden. Die hauptsächlichsten

Ergebnisse sind folgende. Bei der Unters. des Einflusses des Druckes zeigte es sich, daß bei Anwendung des Funkens das Verhältnis der Verb. in der Gasmischung und die relative Konzentration  $c$  des Ammoniaks bei Drucken in der Nähe von 100 mm durch ein Maximum gehen. Die absol. Konzentration  $C$  hingegen nimmt regelmäßig mit wachsendem Drucke ab. Dieselben Erscheinungen beobachtet man bei Anwendung des elektrischen Bogens. Bei Anwendung der stillen elektrischen Entladung sind die gebildeten Ammoniakmengen viel geringer, so daß auch die Messungen weniger genau werden. Aber die Kurven von  $x$  und  $c$  in ihrer Abhängigkeit vom Drucke nehmen von 150—100 mm deutlich zu. Bei der Unters. des Einflusses der Stromintensität, der umgebenden Temp. und der Charakteristiken der Versuchsröhre ergab sich bei Anwendung der Entladungen in Form des Bogens, daß mit der Zunahme der Stromintensität auch die Werte  $x$ ,  $c$  und  $C$  wachsen, daß aber die Zunahme mit höheren Intensitäten geringer wird, so daß  $x$ ,  $c$  und  $C$  sich einer Grenze zu nähern scheinen. Die relativen Werte von  $x$  und  $c$  weisen bei 100° ein Minimum und bei 300° ein Maximum auf. Sie sind aber beide nur schwach ausgeprägt. Jenseits 400° treten Unregelmäßigkeiten auf, die wahrscheinlich auf Änderungen der Oberfläche der Elektroden zurückzuführen sind. Die Werte von  $C$  nehmen mit steigender Temp. ab. Bei Drucken in der Nähe von 700 mm begünstigt die Entfernung der Elektroden die B. von Ammoniak. Bei 100 mm Druck hat die Elektrodenentfernung keinen Einfluß. Eine Vermehrung des Volumens des App. ruft eine Verminderung der Werte von  $x$ ,  $c$  u.  $C$  hervor. (Journ. de Chim. physique 12. 534—63. 15/10. [15/6.] 1914. Lab. f. techn. u. theor. Chem. Genf.) MEYER.

E. Briner, *Über den Mechanismus der chemischen Wirkung der elektrischen Entladungen. Die Rolle der Ionisation.* (Vgl. vorsteh. Ref.) Es sollte untersucht werden, ob neben der thermischen und elektrischen Wrkg. der elektrischen Entladungen auch die Ionisation eine Rolle spielt. Zu diesem Zwecke wurde in einem besonderen App. ein Gemisch von  $H_2$  und  $N_2$  der Einw. eines elektrischen Lichtbogens unterworfen und mit Hilfe von zwei Hilfselektroden die Abhängigkeit der gebildeten Ammoniakmenge von der Intensität der dabei auftretenden Ionisation gemessen. Es zeigte sich, daß zwischen diesen beiden Größen keine Beziehung besteht, so daß also die Ionisation bei dieser Gasreaktion keine Rolle spielt. Dasselbe wurde bei der Einw. der elektrischen Entladung auf ein  $N_2$ - $O_2$ -Gemisch festgestellt, wobei sich Stickoxyd bildet. Bei der B. von  $NH_3$  und  $NO$  aus den Elementen mit Hilfe des elektrischen Stromes spielt also die ultraviolette Wrkg. gegenüber der rein thermischen und elektronischen keine Rolle. Im Gegenteil haben die ultravioletten Strahlen nur die Wrkg., die gebildeten Verb. wieder zu zerstören. Die chemische Wrkg. der elektrischen Entladungen ist also hauptsächlich thermischer Natur, wie schon früher angenommen wurde. (Journ. de Chim. physique 13. 18—33. 31/3. 1915. [24/8. 1914.] Genf. Lab. f. techn. u. theor. Chem.) MEYER.

P. Schellenberg, *Anwendung der Integralgleichungen auf die Theorie der Elektrolyse.* (Vgl. P. HERTZ Ann. der Physik [4] 37. 1; C. 1912. I. 630.) Die Annahmen der Theorie unterscheiden sich von denen von P. HERTZ dadurch, daß der Dissoziationsgrad nicht als unveränderlich, sondern mit dem Orte, wenn auch nicht mit der Zeit als veränderlich angesehen wird. Die von HERTZ erhaltene Formel für das Leitvermögen wird beim Vf. durch eine Spezialisierung seiner Formeln erhalten. Die in der NERNSTschen Theorie der Stromleitung auftretenden, von diesem als empirisch angenommenen Größen lassen sich auf molekulare Größen zurückführen. Es wird so die Beweglichkeit eine bestimmte Funktion der Konzentration, doch reichen die experimentellen Daten hier nicht zur Prüfung aus. Die mathematische

Methode des Vf. ist die namentlich von HILBERT auf physikalische Fragen angewandte, sehr leistungsfähige Methode der Integralgleichungen. (Ann. der Physik [4] 47. 81—127. 11/5. [6/3.] Byk.

J. N. Pearce, *Die elektrische Leitfähigkeit von Lösungen einiger Elektrolyte in organischen Lösungsmitteln*. Vf. gibt zunächst eine zusammenfassende Darst. der bisher über die elektrische Leitfähigkeit von Lsgg. von Elektrolyten in organischen Lösungsmitteln gewonnenen Resultate u. teilt eigene Messungen nach der Methode von KOHLRAUSCH an *Lösungen von Silbernitrat, Anilinhydrobromid, -chlorid, Monoäthylanilinhydrochlorid, Mercurijodid, Ammoniumsulfocyanid, Tetraäthylammoniumjodid in Anilin* bei 0, 25, 35°, von *Anilinhydrobromid, Silbernitrat, Kobaltchlorid in Chinolin* bei 0, 25, 50°, von *Silbernitrat, Lithiumchlorid, -bromid, -jodid, Natriumjodid, Kalium-, Ammoniumthiocyanat, Mercurichlorid, -bromid, -jodid, Kupferchlorid, -nitrat, Kobaltchlorid, Cadmiumnitrat in Pyridin* bei 0, 25, 50° mit.

Die Lsgg. in *Anilin* leiten schlecht; sie können in drei Klassen geteilt werden. In der ersten ( $\text{AgNO}_3$ , Anilinhydrobromid, -chlorid, Äthylanilinhydrochlorid, Ammoniumsulfocyanid, LiJ) vermindert sich die molekulare Leitfähigkeit in konz. Lsg. mit der Verdünnung, geht dann durch ein Minimum und wächst schließlich mit weiterer Verdünnung, welches gewöhnlich eine große Neigung zur Polymerisation zeigt, gibt Werte, die scheinbar n. mit der Verdünnung wachsen. Bei Tetraäthylammoniumjodid wächst das molekulare Leitvermögen mit der Verdünnung zuerst bis zu einem Maximum, nimmt dann rasch ab, passiert ein Minimum u. wächst schließlich n. mit weiterer Verdünnung. Von den untersuchten Salzen gibt das letztere die am besten, Mercurijodid die am schlechtesten leitenden Lsgg. Der Einfluß der Temp. ändert sich mit der Natur des gel. Salzes. Der Temperaturkoeffizient der molekularen Leitfähigkeit der Lsgg. von  $\text{AgNO}_3$ , Anilinhydrochlorid und -bromid nimmt in konz. Lsgg. mit der Verdünnung ab und passiert ein Maximum, welches bei gleichen Konzentrationen wie das Minimum der Leitfähigkeit liegt. Äthylanilinhydrochlorid dagegen besitzt ein Maximum des Temperaturkoeffizienten bei einer Konzentration, die ein Minimum der molekularen Leitfähigkeit gibt. Bei Mercurijodid zeigt der Temperaturkoeffizient eine deutliche Zunahme mit wachsender Verdünnung, bei Tetraäthylammoniumjodid dagegen eine Abnahme (am meisten in den konz. Lsgg.).

Für die Lsgg. in *Chinolin* ist im Hinblick auf die höhere DE. desselben eine höhere molekulare Leitfähigkeit als für die Anilinsgg. zu erwarten, wie auch bei den Lsgg. von  $\text{AgNO}_3$  und Anilinhydrobromid gefunden wurde. Das Minimum der molekularen Leitfähigkeit ist zu höheren Konzentrationen verschoben, und die molekulare Leitfähigkeit wächst schnell mit der Verdünnung. Der Temperaturkoeffizient passiert ein Minimum bei Verdünnungen, welche größer sind als die für die molekulare Leitfähigkeit. Bei Kobaltchlorid (in Chinolin wl.) wächst die molekulare Leitfähigkeit mit der Verdünnung, während der Temperaturkoeffizient sich vermindert.

Die Lsgg. in *Pyridin* können in zwei Klassen, stark und schwach leitende, geteilt werden. Zu der ersten gehören  $\text{AgNO}_3$ , LiJ, NaJ, Kalium- u. Ammoniumthiocyanat, Kupfernitrat. Die Werte für  $\lambda_v$  sind bei den konz. Lsgg. sehr klein, wachsen aber mit der Verdünnung erst rasch, dann langsamer. Die Temperaturkoeffizienten haben ein Minimum; nur bei Kupfernitrat scheint der Temperaturkoeffizient mit der Verdünnung stetig zu wachsen. Schwach leitende Salze sind LiCl, LiBr,  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{HgBr}_2$ ,  $\text{HgJ}_2$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ . Nur die Quecksilbersalze geben Minimumwerte für  $\lambda_v$ ; die molekulare Leitfähigkeit der übrigen wächst langsam mit zunehmender Verdünnung. Der Temperaturkoeffizient zeigt bei keinem Salz ein Minimum; der des LiCl vermindert sich mit der Verdünnung.

Negative Temperaturkoeffizienten fanden sich bei NaJ, LiBr, CoCl<sub>2</sub>, Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. (Journ. of Physical Chem. 19. 14—49. Januar. Iowa. Physik.-chem. Lab. d. Univ.) GROSCHUFF.

Heinrich Remy, *Beiträge zum Hydratproblem. I. Berechnung der Menge des die Ionen einhüllenden Wassers aus den elektrolytischen Beweglichkeiten.* Bei der Best. der *Hydratation der Ionen* hat man zu unterscheiden zwischen einer durch chemische Kräfte bedingten Wasseranlagerung an die Ionen (hydratisierte Ionen) und einer mechanischen Adhäsion des W. an dieselben (hydadhärente Ionen). Je nach der bei einer Messung angewandten Methode wird man nur den Betrag der einen oder die Summe beider (die Wasserhülle) erhalten. Die bisher für eine messende Verfolgung des Hydratproblems fruchtbarsten Methoden sind die, welche auf der Best. der bei der Elektrolyse wss. Lsgg. stattfindenden Wasserüberführung beruhen. Aus ihnen ergeben sich die gesamten Wasserhüllen der Ionen, jedoch nicht direkt, sondern erst durch Kombination mit einer anderen Funktion der Wasserumhüllung.

Durch Kombination von Wasserüberführung und Ionenbeweglichkeit haben RIESENFELD und REINHOLD die Größen der Wasserhüllen der Ionen zu ermitteln gesucht. Sie bestimmten die Wasserüberführung in unendlich verd. Lsgg. aus der Abhängigkeit der experimentellen (HITTORFSchen) Überführungszahl von der Konzentration. Da die hierzu notwendige Voraussetzung einer Konstanz der wahren Überführungszahl unterhalb 0,1-n. kaum je zutrifft, dürften die von ihnen berechneten Wasserüberführungswerte falsch sein. In mäßiger Verd. haben WASHBURN und BUCHBOECK die Wasserüberführung bei einigen Elektrolyten bestimmt. Die Kombination ihrer Werte mit den Ionenbeweglichkeiten ist aber deshalb nicht möglich, weil die letzteren nur in unendlicher Verd. bekannt sind und sich bei Annahme einer Hydratation mit der Konzentration ändern müssen.

Wenn man die Wasserstoffionen als unhydratisiert annimmt, kann man die Wasserhüllen der Ionen in unendlich verd. Lsgg. direkt durch Vergleich der Beweglichkeiten unter Anwendung der STOKESSchen Formel ermitteln. Es ergibt sich dann die bemerkenswerte Tatsache, daß (Kugelgestalt vorausgesetzt) in einer auffallend großen Anzahl von Fällen der Radius des wasserumhüllten Ions sich gerade um den Durchmesser eines Wassermoleküls von dem Radius des Ionenkerns unterscheidet. Es liegt deshalb die Annahme nahe, daß bei diesen Ionen das den Kern bildende Atom gerade mit einer Lage von Wassermolekülen bedeckt ist. Für die einwertigen Ionen ergeben sich so folgende Wasserhüllen (zum Vergleich sind auch die von RIESENFELD und REINHOLD erhaltenen Werte angegeben):

	Ion	H	Cs	Rb	K	NH <sub>4</sub>	Na	Li	Tl	Ag
Mole Wasser . . . . .		0	13	14	16	17	66	120	16	29
Desgl. nach RIESENFELD u. REINHOLD		0,2	—	—	22	—	71	158	—	37
	Ion	OH	J	Br	Cl	ClO <sub>4</sub>	ClO <sub>3</sub>	NO <sub>3</sub>	CNS	
Mole Wasser . . . . .		1	15	15	16	17	26	19	25	
Desgl. nach RIESENFELD u. REINHOLD		11	20	20	21	—	35	25	—	

Diese Wasserhüllen setzen sich aus Hydrat- und Adhäsionswasser zusammen und lassen sich daher gut mit Anschauungen von WERNER in Einklang bringen. (Ztschr. f. physik. Ch. 89. 467—88. 30/3. 1915. [3/12. 1914.] Freiburg i/Br. Chem. Inst. Naturw.-mathem. Abt.) MEYER.

E. A. Holm, *Berichtigung des Curie-Langevinschen Magnetisierungsgesetzes für die molekulare Weglänge.* Die MAXWELLSche Verteilungsfunktion repräsentiert

einen Austausch kinetischer Energie zwischen den Molekülen eines idealen Gases, der durch regellose Anstöße derselben aneinander bewirkt wird. Falls die kinetische Energie vor u. nach den Zusammenstößen verändert wird, ist die genannte Funktion maßgebend für die Verteilung der im Augenblick des Stoßes vorhandenen kinetischen Energie. Vf. leitet einen für den Stoßaugenblick geltenden, mittleren Wert der kinetischen Energie des im magnetischen Feld befindlichen Gasmoleküls, dem die Form eines nach der Achse magnetisierten Rotationskörpers zugeschrieben wird, genau ab u. führt ihn in die MAXWELLSche Verteilungsfunktion ein. Unter Annahme eines von O. E. MEYER gegebenen, angenäherten Ausdrucks der einer bestimmten Geschwindigkeit entsprechenden mittleren Weglänge ergab sich hieraus ein Berichtigungsfaktor des CURIE-LANGEVINSchen Magnetisierungsgesetzes (Ann. Chim. et Phys. [8] 4. 70; C. 1905. I. 1686), welcher eine Funktion der mittleren Weglänge, der beiden Trägheitsmomente und der M. des Moleküls ist. Im Falle das axiale Trägheitsmoment gegenüber dem äquatorialen verschwindend klein ist, bei zweiatomigen Molekülen, wurde dieser Faktor numerisch ausgewertet. Für große mittlere Weglänge oder kleines äquatoriales Trägheitsmoment oder große M. nähert sich der Faktor der Einheit; d. h. das CURIE-LANGEVINSche Gesetz gilt unverändert. In den quantentheoretischen Abänderungen des Gesetzes hat das Trägheitsmoment den gerade entgegengesetzten Einfluß. Vf. wendet seine Theorie auf die magnetischen Messungen an fl.  $O_2$ - $N_2$ -Gemischen, an fl., reinem  $O_2$  und an mäßig verdichtetem  $O_2$ -Gas bei höheren Temp. an. Auch die Beobachtungen an festen paramagnetischen Stoffen sind damit in Übereinstimmung. (Ann. der Physik [4] 47. 1—48. 11/5. [9/2.] Stockholm. Phys. Inst. d. Univ.) BYK.

**Charles A. Doremus**, *Über eine Oberflächenverbrennung, hervorgerufen durch eine unbekannte Strahlung.* Bei der Herst. von Calciumcarbid aus CARONScher Legierung (C. r. d. l'Acad. des sciences 50. 547) u. Lampenruß tritt eine Strahlung auf, die mittels der photographischen Platte feststellbar ist, und die eine Oberflächenverbrennung der menschlichen Haut hervorruft. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 549—51. März 1915. [Dez. 1914]. New York.) STEINHORST.

**Joseph Dahlen**, *Über die Beziehung der natürlichen zur magnetischen Rotationsdispersion.* Nach G. WIEDEMANN sollen bei einer u. derselben Substanz für verschiedene Wellenlängen die natürliche u. magnetische Drehung der Polarisations Ebene einander proportional sein. Vf. prüft diesen Satz für Krystalle, und zwar möglichst solche, die im gel. Zustand kein Drehungsvermögen besitzen. Für Krystalle des regulären Systems, Natriumbromat, Natriumchlorat und Natriumsulfantimoniat, gilt der Satz nicht. Bei dem ersten Krystall ist die natürliche Rotationsdispersion viel stärker als die magnetische; bei den beiden anderen ist das Umgekehrte der Fall. Für einachsige Krystalle, Quarz, Strontium-, Blei- u. Kaliumdithionat, scheint das WIEDEMANNsche Gesetz zu stimmen; doch ist dies wegen der minimalen Dicke der Krystallplatten noch nicht mit Sicherheit festgestellt. Von optisch zweiachsigen Krystallen wurde bisher nur Rohrzucker gleichzeitig auf natürliche und magnetische Drehung untersucht. Das Gesetz findet hier keine Anwendung. Vf. wiederholte ferner frühere Messungen über die Drehung gel. organischer Substanzen. Nach den Verss. des Vfs. beschränkt sich das WIEDEMANNsche Gesetz, wenn es überhaupt gültig ist, jedenfalls auf eine geringe Anzahl von Körpern. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 14. 315—42. Mai. Münster. Physikal. Inst. d. Univ.) BYK.

**Konrad Schaefer**, *Optische Untersuchungen über die Konstitution anorganischer Säuren, Salze und Ester.* (Experimentell bearbeitet mit H. Niggemann und

W. Köhler.) Es werden aus der *Veränderlichkeit des Absorptionsspektrums* Schlüsse auf die Konstitution gezogen. Es wurden die *Absorptionsspektren von Schwefeldioxyd, schwefliger S., Na-Sulfit, Na-Bisulfit, symmetrischem und asymmetrischem Diäthylester der schwefeligen S., der unterchlorigen S., einiger ihrer Salze und Ester, der Salpetersäure und ihrer Salze und Ester, des Chlordioxyds, der chlorigen S. und der Chlorite* unter verschiedenen Bedingungen gemessen. In mehreren Fällen konnte auf Gleichgewichte in den Lsgg. geschlossen werden. Durch Vergleichen der Absorptionsspektren wurde festgestellt, daß die Salze der schwefeligen S., der chlorigen S., salpetrigen S. und der Salpetersäure eine andere Konstitution haben als die SS. selbst. Für einige SS., Salze und Ester wurde der Einfluß des Aggregatzustandes, des Lösungsmittels und der Temp. auf das Absorptionsspektrum bestimmt. (Ztschr. f. Elektrochem. 21. 181—91. 1/5. 1915. [21/5. 1914]. Leipzig. Chem. Lab. d. Univ. Vortrag auf der Deutschen Bunsengesellschaft in Leipzig.) MEYER.

A. Schidlof, *Die Stabilität der thermodynamischen Gleichgewichte und die statistische Mechanik.* (Vgl. Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 38. 97; C. 1915. I. 290.) Vf. führt folgende Hypothese ein. Der Zustand der kleinsten Teilchen eines Körpers soll durch die gleichen Veränderlichen bestimmt sein wie der Zustand des Körpers als Ganzes. Aber während die thermodynamischen Gesetze für den ganzen Körper, da sie sich auf die Mittelwerte der Variablen beziehen, nur Annäherungen sind, sollen sie für die kleinsten, wirklich homogenen Teile des Körpers genau richtig sein. Hiermit lassen sich die Hauptsätze der statistischen Mechanik einfach ableiten. Es wird auf die Bedeutung des Begriffes der Stabilität der thermodynamischen Gleichgewichte für die Best. der AVOGADROSCHEN Zahl aus Schwingungsbeobachtungen hingewiesen. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 39. 25 bis 46. 15/1.) BYK.

A. Berthoud, *Beweis des verallgemeinerten Maxwellschen Gesetzes mit Hilfe der statistischen Methode.* Wenn man den Molekülen eines Gases verschiedene Temp. zuschreibt und auf diese thermischen Isomeren die Gesetze der Thermodynamik anwendet, so erhält man bei Annahme einer konstanten spezifischen Wärme die

Gleichung:  $dN = C N e^{-\frac{C_v \tau}{RT}} \left( \frac{\tau}{T} \right)^{\frac{C_v}{R}} \cdot \frac{d\tau}{\tau}$ . (Journ. de Chim. physique 11. 577;

C. 1914. I. 7.) Für einatomige Gase wird diese Formel identisch mit der klassischen Gleichung von MAXWELL, der sie mittels einer statistischen Methode bewiesen hat. Für mehratomige Gase ist diese Gleichung bisher nur thermodynamisch und mit Hilfe der Hypothese der thermischen Isomeren bewiesen. Es wird nun auch ein Beweis nach der statistischen Methode gegeben. (Journ. de Chim. physique 12. 564—79. 15/10. [26/6. 1914]. Lab. f. physikal. Chemie an der Univ. Neuchâtel.) MEYER.

Eva Ramstedt, *Über die Aktivität des indissoziierten Moleküls bei der Esterkatalyse.* Für  $\beta$ -Naphthalinsulfosäure, Trichlorbuttersäure, Cyanessigsäure u. unterphosphorige Säure wurde der Dissoziationsgrad der freien SS. wie auch der Na-Salze bestimmt. Weiterhin wurde der zeitliche Fortschritt der Hydrolyse von Äthylacetat für verschiedene Konzentrationen der SS. teils mit, teils ohne ihre Na-Salze verfolgt. Die hydrolytische Wirksamkeit der einzelnen Lsgg. läßt sich durch folgende, schon von SNETHLAGE (Ztschr. f. Elektrochem. 18. 539; C. 1912. II. 480) benutzte Formel ausdrücken:  $\rho = n_H k_H + n_m k_m$ ; dabei bedeutet  $\rho$  die Konstante der Reaktionsgeschwindigkeit,  $n_H$  und  $n_m$  die Konzentrationen des Ions und des indissoziierten Moleküls der S.,  $k_H$  und  $k_m$  die Konstanten der katalytischen Wirk-

samkeit beider Molekülgruppen. Eine katalytische Wrkg. des indissoziierten Salz-  
moleküls wird nicht in Betracht gezogen.  $k_m$  und  $k_H$  erweisen sich in der Tat  
für jede einzelne S. als konstant;  $k_H$  hat, da es nur von dem allen SS. gemeinsamen  
H-Ion abhängt, für alle SS. nahezu den gleichen Wert,  $k_m$  dagegen hängt von der  
Natur des indissoziierten Säuremoleküls ab. Das Verhältnis  $k_m : k_H$  ist 0,98 für  
 $\beta$ -Naphthalinsulfosäure, 0,055 für Trichlorbuttersäure, 0,003 für Cyanessigsäure,  
0,01 für unterphosphorige S.  $k_m : k_H$  wächst parallel mit der Abweichung vom  
OSTWALDSchen Verdünnungsgesetz der Elektrolyte; dies ist verständlich, wenn man  
annimmt, daß es sich in beiden Fällen um eine Wrkg. des indissoziierten Moleküls  
handelt. (Meddelanden från K. Vetenskapsakademiens Nobelinstitut 3. 1—33. 1915.  
Nobelinstitut. Experimentalfäktet. Stockholm.) BYK.

## Anorganische Chemie.

Jas. Lewis Howe, *Neuere Arbeiten auf dem Gebiete der anorganischen Chemie.*  
Zusammenstellung der Literatur des Jahres 1914. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37.  
536—49. März. [25/1.]) STEINHORST.

Anton Skrabal und Siegfried R. Weberitsch, *Zur Kenntnis der Halogen-  
sauerstoffverbindungen. IX. Die Kinetik der Bromat-Bromidreaktion.* (Forts. von  
SKRABAL, Monatshefte f. Chemie 35. 1157; C. 1915. I. 593.) Vff. untersuchten die  
Kinetik der Rk.  $\text{BrO}_3' + 5\text{Br}' + 6\text{H}' = 3\text{Br}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Die Geschwindigkeit der  
ersten Potenzen der Konzentrationen von Bromat u. Bromid u. der zweiten Potenz  
der H'-Ionkonzentration ist proportional. Der Wert des Geschwindigkeitskoeffizienten  
für 25° ist von der Größenordnung 200, der Temperaturkoeffizient 2,0. Chlorion  
wirkt beschleunigend. Die in der vorigen Mitteilung gegebenen Regeln über den  
Temperaturkoeffizienten sind für die Halogenreaktionen des Typus:



im allgemeinen gültig. (Monatshefte f. Chemie 36. 211—35. 23/3. 1915. [12/11.\*  
1914.] Graz. Chem. Inst. der Univ.) GROSCHUFF.

K. Koelichen, *Über ein Jodvorkommen im Kalisalzlager.* In einer im Schacht  
der Mecklenburgischen Gewerkschaft FRIEDRICH FRANZ aus einer graurötlichen,  
einem jüngeren Salzhorizont angehörenden Steinsalzbank ausgeflossenen Lauge  
ergab sich bei Behandlung mit verd. Chlorwasser u. Ausschütteln mit  $\text{CS}_2$  aus der  
auftretenden violetten Färbung die Ggw. von J. Das nahe anstehende Hartsalz  
war jodfrei. Die Analyse ergab folgendes:

KCl	NaCl	CaSO <sub>4</sub>	MgSO <sub>4</sub>	MgCl <sub>2</sub>	MgBr <sub>2</sub>	MgB <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	FeCl <sub>2</sub>	J	Li	D. <sup>33,6</sup>
11,9	4,1	0,65	26,86	38,69	4,56	4,6	1,32	0,0027	Sp.	1,309.

(Kali 18. 457—59; N. Jahrb. f. Mineral. 1915. I. 227. 24/4. Ref. NAUMANN.)  
ETZOLD.

F. Haber, *Untersuchungen über Ammoniak. Sieben Mitteilungen. I. Allgemeine  
Übersicht des Stoffes und der Ergebnisse.* (Siehe folg. Ref.) Es wird eine Reihe  
von Unterss. mitgeteilt, die von HABER und seinen Mitarbeitern dem thermischen  
und chemischen Verhalten des  $\text{NH}_3$  gewidmet worden sind. Sie beschäftigen sich  
in der Hauptsache mit dem Gleichgewicht der  $\text{NH}_3$ -Bildung aus den Elementen,  
der bei dieser Rk. auftretenden Wärme und der spezifischen Wärme des  $\text{NH}_3$ -  
Gases. Es sollte ferner auch der Widerspruch aufgeklärt werden, den W. NERNST

(Ztschr. f. Elektrochem. 16. 96; C. 1910. I. 896) zwischen den Gleichgewichtsmessungen von HABER und LE ROSSIGNOL und den thermischen Daten für die Bildungswärme und für die spezifische Wärme des  $\text{NH}_3$  konstatiert und als ein Zeugnis für die Unrichtigkeit der HABER-LE ROSSIGNOLSchen Messungen aufgefaßt hat. Die Ergebnisse der folgenden sechs Arbeiten werden kurz wiedergegeben. (Ztschr. f. Elektrochem. 20. 597–604. 1/12. [17/7. 1914]. Kaiser WILHELM-Inst. f. physik. Chemie u. Elektrochemie. Berlin-Dahlem.) MEYER.

F. Haber, *Untersuchungen über Ammoniak. Sieben Mitteilungen. II. Neubestimmung des Ammoniakgleichgewichts bei 30 Atmosphären Druck.* (Bearbeitet von S. Tamaru und Ch. Ponnaz.) (Vgl. vorst. Ref.) Es wurde das Gleichgewicht der Rk.  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$  unter 30 Atm. Druck in dem Bereich zwischen  $560^\circ$  und  $950^\circ$  neu ermittelt. Als Katalysator diente Osmium. Von den verschiedenen Versuchsanordnungen bewährte sich am besten die Verwendung eines druckfesten, von außen geheizten Rohres aus durchsichtigem Quarz, wie es schon früher von HABER und LE ROSSIGNOL verwendet wurde. Die Bestimmungen stehen im vollkommenen Einklange mit denen, welche HABER und LE ROSSIGNOL früher in einem engeren Temperaturgebiet ausgeführt haben, und lassen sich gemeinsam mit diesen durch den Ausdruck  $\log K_p = \frac{13\,200}{4,571 T} - 6,134$  sehr gut wiedergeben, in welchem die Größe  $K_p$  durch die Partialdrucke der drei beteiligten Gase nach der Formel  $K_p = \frac{P_{\text{NH}_3}}{p_{\text{H}_2}^{3/2} \cdot p_{\text{N}_2}^{1/2}}$  definiert ist. (Ztschr. f. Elektrochem. 21. 89–106. 1/3. 1915. [17/7. 1914.] Berlin-Dahlem. Kaiser WILHELM-Inst. f. physik. Chemie und Elektrochemie.) MEYER.

F. Haber, *Untersuchungen über Ammoniak. Sieben Mitteilungen. III. Neubestimmung des Ammoniakgleichgewichts bei gewöhnlichem Druck.* (Bearbeitet von Alfred Maschke.) (Vgl. vorst. Ref.) Es wurde das Ammoniakgleichgewicht bei gewöhnlichem Druck in dem Temperaturintervall von  $600$ – $1100^\circ$  bestimmt, jedoch nicht mit Präzisionshilfsmitteln. Als Katalysatoren dienten Eisenasbest und Uran-carbid. Bei Anwendung von frischem Urancarbid bei  $850^\circ$  bildet sich von der  $\text{N}_2$ - $\text{H}_2$ -Seite her ein  $\text{NH}_3$ -Gehalt, welcher fast um die Hälfte zu hoch war und von Versuch zu Versuch fiel, um dann konstant zu werden. Diese irreversible Änderung läuft um so schneller ab, je höher die Temp. der Vorbehandlung des Katalysators im Gasstrom ist. Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle enthalten:

Grade C.	$10^4 \cdot K_p$		Grade C.	$10^4 \cdot K_p$	
	ber.	ber.		ber.	gef.
1100	0,93	0,92	700	6,81	6,57
1000	1,36	1,39	600	14,9	13,8
870	2,74	2,71			

Die berechneten Werte sind nach der Gleichung  $\log K = \frac{13\,200}{4,571 T} - 6,134$  erhalten. (Ztschr. f. Elektrochem. 21. 128–30. 1/4. 1915. [17/7. 1914.] Berlin-Dahlem. Kaiser WILHELM-Inst. f. physik. Chemie u. Elektrochemie.) MEYER.

F. Haber, *Untersuchungen über Ammoniak. Sieben Mitteilungen. IV. Bestimmung der Bildungswärme des Ammoniaks bei hohen Temperaturen.* (Bearbeitet von S. Tamaru.) (Vgl. vorsteh. Ref.) Zur Kontrolle der Gleichgewichtsmessungen wurde die Bildungswärme des  $\text{NH}_3$  bei einer Temp. bestimmt, bei welcher die

Lage des Gleichgewichtes durch Messungen unter Druck so gut bekannt war, daß die Berechnung der Bildungswärme des Gases mit Hilfe der VAN'T HOFFSchen Gleichung mit erheblicher Sicherheit ausgeführt werden konnte. Das Verf. zur Ermittlung der Bildungswärme bestand darin, daß ein kontinuierlicher Strom von  $\text{NH}_3$  in einem Calorimeter der katalytischen Zers. unterworfen wurde, und daß die bei der Zers. verbrauchte Wärme durch elektrische Heizung des Kontaktkörpers nachgeliefert wurde. Der sekundäre Aufwand an elektrischer Energie, in Wärme-maß ausgedrückt, ist der Bildungswärme der  $\text{NH}_3$ -Masse gleichzusetzen, die pro Zeiteinheit im Versuche zers. wird, wenn der Vorgang ohne sonstige Zufuhr oder Abfuhr von Wärme verläuft. Die Kenntnis der sekundlich zers. Masse an  $\text{NH}_3$  wurde durch Messung des entstehenden Volumens an  $\text{N}_2$  u.  $\text{H}_2$  in passenden Zeitintervallen gewonnen. Bei den Verss. konnte nicht über  $660^\circ$  hinausgegangen werden. Von den nach diesem Verf. ermittelten Werte besitzt die bei der höchsten Temp. von  $659^\circ$  ermittelte Bildungswärme von 13 150 g-cal. die größte Sicherheit. Für die nächste tiefere Temp. von  $554^\circ$  wurde schon mit geringerer Genauigkeit 12 900 g-cal. gefunden. Bei  $503^\circ$  wurde 12 700 u. bei  $466^\circ$  12 670 g-cal. gefunden. Der letzte Wert ist der unsicherste. Die gefundenen Werte für die Bildungswärme sind in guter Übereinstimmung mit den Zahlen, die sich aus der Näherungsformel für die Gleichgewichtsmessungen für Temp. zwischen  $600$  und  $1000^\circ$  ergeben. (Ztschr. f. Elektrochem. 21. 191—206. 1/5. 1915. [27/6. 1914.] Berlin-Dahlem. Kaiser WILHELM-Inst. f. physik. Chem. u. Elektrochem.) MEYER.

F. Haber, *Untersuchungen über Ammoniak*. Sieben Mitteilungen. V. Über die Bildungswärme des Ammoniaks bei gewöhnlicher Temperatur. (Bearbeitet von S. Tamaru u. L. W. Oeholm.) (Vgl. vorsteh. Ref.) Der Widerspruch, der nach NERNST zwischen den HABERSchen Gleichgewichtsmessungen und den thermischen Daten besteht, wird für die bei hohen Temp. gemessenen Bildungswärmen zwar beseitigt, bleibt aber bestehen für die aus älteren Unterss. bekannten Wärmegrößen, nämlich die Bildungswärme des  $\text{NH}_3$  aus den Elementen bei gewöhnlicher Temp. und seine spezifische Wärme. Zur Best. der Bildungswärme bei gewöhnlicher Temp. wurde ein  $\text{NH}_3$ -Strom durch ein Calorimeter geführt, in welchem er durch eine kleine Menge hochoerhitzter Kontaksubstanz unter andauerndem Ersatze der verbrauchten Wärme weitgehend gespalten wurde. Das Ergebnis der Bestst. ist die Feststellung, daß die Bildungswärme des Ammoniakgases pro Molekül aus den Elementen bei  $0^\circ$  nicht nennenswert außerhalb der Grenzen von 10 950 bis 11 000 g-cal. gelegen sein kann. Die erste Zahl ist wohl vorzuziehen. Durch diese neue Zahl für die Bildungswärme bei  $0^\circ$  wird der Widerspruch, in welchem die Wärmegrößen bisher untereinander standen, zum größten Teile beseitigt. (Ztschr. f. Elektrochem. 21. 206—28. 1/5. 1915. [17/7. 1914.] Berlin-Dahlem. Kaiser WILHELM-Inst. f. phys. Chem. u. Elektrochem.) MEYER.

F. Haber, *Untersuchungen über Ammoniak*. Sieben Mitteilungen. VI. Über die spezifische Wärme des Ammoniaks. (Bearbeitet von S. Tamaru.) (Vgl. vorsteh. Ref.) Die Neubestimmung der spezifischen Wärme des  $\text{NH}_3$  hat von bekannten Werten etwas abweichende Zahlen ergeben, mit deren Hilfe aber die vorhandenen Widersprüche verschwinden. Die benutzte Methode kennzeichnete sich dadurch, daß die Messung erfolgt, während alle Teile des App. sich in einem thermischen Beharrungszustande befinden. Der  $\text{NH}_3$ -Strom, an dem die Messung vorgenommen wird, tritt mit bekannter Temp. aus einem Vorheizer in ein Calorimeter, dem auf elektrischem Wege die zur Temp.-Steigerung des Gases um rund  $170^\circ$  erforderliche Wärme zugeführt wird. Ein elektrisch geheizter Mantel, der mit dem Calorimeter isotherm ist, beschränkt die zufälligen Wärmeverluste auf ein geringes Maß. Die

Anordnung wurde in zwei Formen ausgeführt, von denen die eine absolute, die andere relative Werte der wahren spezifischen Wärme bei hoher Temp. zu messen erlaubte. Beide lieferten für die Temp. 422° denselben Wert der spezifischen Wärme von 11,0 pro Mol.  $\text{NH}_3$  bei konstantem Druck. Bei der relativen Messung wurden als Vergleichsgase Luft, Kohlensäure und Wasserstoff benutzt. Die für relative Messungen bestimmte Form des Calorimeters diente dann auch zur Ermittlung von Werten bei höherer und tieferer Temp. So wurde für die wahre spezifische Wärme von 1 Mol.  $\text{NH}_3$  bei konstantem Druck gefunden bei 309° 10,3 und bei 523° 11,8. Die so erlangten Werte lassen sich mit den älteren in der Nähe der gewöhnlichen Temp. gemachten Beobachtungen durch die Formel vereinigen: Wahre spezifische Wärme pro Mol bei konstantem Druck =  $8,62 + 0,0035 \cdot t + 5,1 \cdot 10^{-6} t^2$ . (Ztschr. f. Elektrochem. 21. 228—41. 1/5. 1915. [17/7. 1914.] Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. f. phys. Chem. u. Elektrochem.) MEYER.

F. Haber, *Untersuchungen über Ammoniak. Sieben Mitteilungen. VII. Über die Wirkung des Urans als Katalysator bei der Synthese des Ammoniaks aus den Elementen.* Bearbeitet von H. C. Greenwood (vgl. vorst. Ref.). Nach HABER und LE ROSSIGNOL vermag kohlenstoffhaltiges Uran eine strömende Druckgasmischung von  $\text{N}_2$  u.  $\text{H}_2$  sehr stark unter B. von  $\text{NH}_3$  zu katalysieren. Der  $\text{N}_2$  wird von der Kontaktsubstanz in chemischer Bindung aufgenommen u. kann dann durch Alkali als  $\text{NH}_3$  wieder abgespalten werden. Bei der  $\text{N}_2$ -Aufnahme zerfällt der Kontaktstoff zu Pulver. Das zur Unters. gelangende Prod. wurde durch Erhitzen von Uranoxyd und Kohle im elektrischen Ofen dargestellt, war von dunkler Farbe, deutlich krystallisiert und ließ sich leicht zerkleinern. Die Zers. des Carbids in dem  $\text{N}_2$ - $\text{H}_2$ -Strom erfolgt bei 500—600° ziemlich langsam und ist von einer Steigerung der katalytischen Wirksamkeit begleitet. Vor dem Vers. ergab 1 g Carbid beim Zers. mit Salzsäure 38 ccm Gas, nach dem Vers. nur noch 2,0 und 2,1 ccm. Beim Behandeln dieses Prod. mit KOH wurde  $\text{NH}_3$  entwickelt. Demnach bestanden vier Fünftel der M. aus einem Urannitrid, das durch S. zers. wird, und das sich von dem säureunempfindlichen KOHLSCHÜTTERSchen Nitrid unterscheidet und offenbar der Träger der katalytischen Wrkg. ist.

Zum Schluß wird noch eine Apparatur beschrieben zur Darst. von reinem Ammoniak aus Stickstoff u. Wasserstoff. (Ztschr. f. Elektrochem. 21. 241—45. 1/5. 1915. [17/7. 1914.] Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. f. Chemie und Elektrochemie.) MEYER.

James Murray Crofts, *Die Entzündung von Gasen durch adiabatische Kompression.* Teil III. *Die Entflammungspunkte von Gemischen von Knallgas mit Argon. Das Verhältnis der spezifischen Wärmen für Stickstoff und Wasserstoff.* (Teil II: Journ. Chem. Soc. London 105. 2036; C. 1914. II. 1339.) Durch einen Zusatz von Argon wird wie durch Zusatz von N oder H die Entzündungstemp. des Knallgases proportional der Menge des zugesetzten Gases erhöht; die Steigerung der Temp. hängt jedoch von der Natur des verdünnenden Gases ab. Während aber für Argon die Molekularwärme bei konstantem Volumen ( $C_v$ ) unter allen Umständen konstant (PIER, Ztschr. f. Elektrochem. 15. 536; C. 1909. II. 675) ist, wächst bei zweiatomigen Gasen  $C_v$  ein wenig mit zunehmendem Druck oder mit wachsender Temp., nur bei H tritt wahrcheinlich eine geringe Abnahme ein; das Verhältnis der spez. Wärmen ( $\gamma$ ) nimmt mit dem Druck zu, vermindert sich aber mit steigender Temp. Die gleichartige Wrkg. der dem Knallgas beigemengten Gase führt zu dem Schluß, daß sie alle wie das Argon als indifferente Verdünnungsmittel wirken, woraus dann weiter folgt, daß alle entsprechend zusammengesetzten Gemische die gleiche Entzündungstemp. haben müssen. Aus der experimentell be-

stimmten, zur Entzündung erforderlichen adiabatischen Kompression ergibt sich nun unter Benutzung der  $C_v$ -Werte für H und O von LEWIS u. RANDALL (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 1128; C. 1912. II. 2013) die Entzündungstemp. der Gemische:  $2H_2 + O_2 + xA$  zu  $520^\circ + 13x$ . Die beobachteten Abweichungen hiervon bei den Gemischen  $2H_2 + O_2 + xN_2$ , und  $2H_2 + O_2 + xH_2$ , können zur Berechnung von  $C_v$  für N und H benutzt werden, wobei unter Annahme der konstanten Differenz  $C_p - C_v = 1,985$  für Stickstoff  $C_v = 4,7 + 0,0004t$  bei  $15^\circ$  bis  $t^\circ$  für  $t = 532-702^\circ$  und für Wasserstoff  $C_v = 4,7 + 0,001t - 0,002t^2$  bei  $15^\circ$  bis  $t^\circ$  für  $t = 532-639^\circ$  erhalten wurde. (Journ. Chem. Soc. London 107. 290-305. März. [29/1.] Manchester. Univ.) FRANZ.

James Murray Crofts, *Die Entzündung von Gasen durch adiabatische Kompression*. Teil IV. *Die Entflammungspunkte von Gemischen von Knallgas mit Kohlendioxyd. Das Verhältnis der spezifischen Wärmen für Kohlendioxyd*. In gleicher Weise wie in Teil III (vorst. Ref.) wurde für Kohlendioxyd aus den Entzündungstemp. der Gemische  $2H_2 + O_2 + xCO_2$ , in denen sich  $CO_2$  ebenfalls nur wie ein Verdünnungsmittel verhält, die Molekularwärme bei konstantem Volumen zu  $C_v = 6,6 + 0,0023t$  bei  $15^\circ$  bis  $t^\circ$  für  $t = 532-570^\circ$  gefunden. (Journ. Chem. Soc. London 107. 306-13. März. [29/1.] Manchester. Univ.) FRANZ.

Kurt Schmidt, *Über Mischsalze von Calcium-Magnesiumcarbonat*. Resultate: 1. beim Zusammengießen bestimmter Mengen von Ammoniumsesquicarbonat,  $MgCl_2$  (oder  $MgSO_4$ ) u.  $KCl$  entstehen Sphärolithe von Ca, Mg-Carbonat mit mäßig starker negativer Doppelbrechung u. dem  $CaCO_3$  wahrscheinlich als Vaterit. Die Bildungsbedingungen für diese Sphärolithe sind im Meere gegeben. — 2. Die Reihenfolge, in der die Lsgg. gemischt werden, ist ohne Bedeutung für den ausfallenden Bodenkörper. — 3. W.-Zusatz bis zu 400 ccm zu den Salzlsgg. ist ohne merklichen Einfluß auf die chemische, wohl aber von Bedeutung für die mineralogische Zus. des Bodenkörpers. — 4. Wenn der Nd. mehrere Tage lang unter der Mutterlauge bei höherer Temp. steht, ändert er sich chemisch u. mineralisch, der  $MgCO_3$ -Gehalt der Sphärolithe nimmt dann bedeutend zu, nach längerer Zeit aber werden die Sphärolithe trübe u. in der Mutterlauge erscheinen Nadeln von  $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ . Diese Nadeln entstehen auch, wenn viel Mg-Salzlsg. verwendet wird u. besonders bei hoher Temp. — 5. Die Temp. ist von größter Wichtigkeit für die Zus. des Bodenkörpers, bei höherer Temp. scheidet sich mehr  $MgCO_3$  ab als bei niederer. — 6. Zu großer  $MgCl_2$ -Zusatz verhindert einen einheitlichen Nd. von  $(Ca, Mg)CO_3$ -Sphärolithen ebenso wie ein solcher von zu viel Mg-Salz. Ein einheitlicher Nd. von mehr als 97,04%  $CaCO_3$  u. weniger als 61,16  $CaCO_3$  konnte bei gewöhnlichem Druck nicht dargestellt werden. Bei Verwendung größerer Mengen Mg-Salz erhöht sich im allgemeinen der Mg-Gehalt der Sphärolithe, bei vermehrtem Zusatz von  $CaCl_2$  wird der Nd. Ca-reicher. Sowohl bei Verwendung von normaler als auch von doppeltnormaler  $MgCl_2$ -Lsg. ist der Maximalgehalt der Sphärolithe an  $MgCO_3$  bei derselben Temp. derselbe. — 7. Auch durch Vermehrung der Ammoniumsesquicarbonatlsg. wird der Nd. Mg-reicher. Der Mg-Gehalt kann also um so höher getrieben werden, je mehr von jener Lsg. verwendet wird, je konzentrierter die Mg-Lsg., u. je höher die Temp. ist. Durch Vermehrung der Ammoniumsesquicarbonatlsg. kann der Mg-Gehalt der Sphärolithe nicht so gesteigert werden wie bei Verwendung großer Mengen Mg-Salzlsgg. Bei Verwendung von viel Ammoniumsesquicarbonat entsteht immer ein einheitlicher Nd. Es ist ein deutliches Optimum des Gehalts des Nd. an Mg-Carbonat bei vermehrtem Zusatz von Ammoniumsesquicarbonat zu bemerken. Zu wenig von demselben läßt keinen einheitlichen Nd. entstehen. — 8. Die Vers. sind bis auf geringe Abweichungen reproduzierbar, u. zwar um so

besser, je niedriger die Temp. bei der Fällung ist. (Inaug.-Diss. Jena 1913. 49 S.; N. Jahrb. f. Mineral. 1915. I. 169—79. 24/4. Ref. BAUER.) ETZOLD.

R. Ed. Liesegang, *Über die Polychromie des Silbers*. (Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 88. 1; C. 1914. II. 457.) Werden Ag-Cl-Gelatineschichten mit geeigneten Entwicklern hervorgerufen, so zeigen sie die verschiedensten Farben. Auch aus  $\text{AgNO}_3$  kann man verschiedene Färbungen erhalten, wenn man es mit Gelatinesg. mischt, in eine w. Lsg. von Hydrochinon eingießt und Proben der M. nach verschiedenen Zeiten rasch auf einer Glasplatte erstarren läßt. Je nach der Dauer der Einw. des Hydrochinons erhält man gelbe, orange, rote, violette Färbungen. Vf. nimmt an, daß sich die dunkleren Farben durch Zusammentreten von kleineren Molekülkomplexen zu größeren bilden, ein Prozeß, dem durch das Erstarren der M. ein Ende bereitet wird. Die Polychromie des Ag zeigt sich bei einem von R. Y CAJAL angegebenen Verf. zur Versilberung von Gehirnstücken durch aufeinanderfolgendes Durchtränken mit  $\text{AgNO}_3$  u. Hydrochinon. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 14. 343—46. Mai. [9/3.]) BYK.

Ernst Cohen, *Die Metastabilität der Metalle als Folge von Allotropie und ihre Bedeutung für Chemie, Physik und Technik. II. Die spezifische Wärme der Metalle. I.* (Ztschr. f. physik. Ch. 87. 431; C. 1914. II. 122.) Die physikalischen Konstanten der Metalle müssen als Funktion der thermischen Vorgeschichte des Metalles betrachtet werden. Daß dies zutrifft, wird an Beispielen aus der älteren Literatur gezeigt. So hat LE VERRIER (C. r. d. l'Acad. des sciences 114. 907) gefunden, daß die spezifische Wärme des Cu, Zn, Pb, Al u. Ag von der Art der Behandlung des Metalles abhängt. Aus dem Verlauf der spezifischen Wärme in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur kann man auf Umwandlungstemperaturen schließen. (Ztschr. f. physik. Ch. 89. 489—92. 30/3. 1915. [12/8. 1914.] Utrecht, VAN'T HOFF-Lab.) MEYER.

Ernst Cohen und W. D. Helderman, *Physikalisch-chemische Studien am Cadmium. II.* In einer früheren Unters. (Ztschr. f. physik. Ch. 87. 409; C. 1914. II. 121) war darauf hingewiesen worden, daß ein unweit  $60^\circ$  gelegener Umwandlungspunkt des Cadmiüms seine Lage mit der thermischen Vorgeschichte des Materials ändert. Es werden an verschiedenen Cd-Präparaten dilatometrische Verss. angestellt, aus denen hervorgeht, daß das gewöhnliche Cd ein metastabiles Gebilde ist, in dem gleichzeitig mehr als zwei allotrope Modifikationen vorhanden sind. Der scheinbare Umwandlungspunkt lag je nach der Vorbehandlung des benutzten Cd zwischen  $60$  u.  $70^\circ$ . Scheidet man durch Elektrolyse Cd aus, so erhält man die  $\gamma$ -Modifikation, die bei gewöhnlicher Temp. metastabil ist und unter Umständen in die stabile  $\alpha$ -Form übergeht. Dies ist für das elektromotorische Verhalten des Cd in einer von HULETT konstruierten Kette von Bedeutung. Denn je nach der auf der Kathode elektromotorisch abgeschiedenen Cd-Modifikation ist die EMK. eine etwas andere. Auch einige andere Erscheinungen, die man an der HULETTschen Kette beobachtet, lassen sich durch die Annahme von drei Cd-Formen erklären. (Ztschr. f. physik. Ch. 89. 493—510. 30/3. 1915. [18/2. 1914.] Utrecht, VAN'T HOFF-Lab.) MEYER.

F. Hartwagner, *Beitrag zur Bildung kolloider Goldlösungen. I. Einwirkung des Sonnen-, bezw. Quecksilberlichtes auf die Kolloidbildung des Goldes*. Vf. teilt einige systematische Verss. mit über die Beschleunigung der Reduktion von Goldchloridlösungen mittels Hexamethylentetramin, Wasserstoffsperoxyd, Oxalsäure, Äthylalkohol, Formaldehyd, Acetaldehyd, Paraldehyd durch Sonnen-, bezw. Quecksilber-

licht. — II. Die rubinrote kolloide Goldlösung, welche ZSIGMONDY mit Formaldehyd erhalten hat, läßt sich auch mit Acetaldehyd darstellen. Bei Verwendung von Natriumsuperoxyd als Reduktionsmittel erfolgt eine quantitative Fällung des Goldes aus Lsgg. von 0,6 g  $\text{AuCl}_3 \cdot \text{HCl}$  im l. Eine blaue Goldlösung erhielt Vf. dagegen bei fünfmal kleinerer Konzentration des Au. (Kolloid-Zeitschrift 16. 79–80. März. [15/3.] München.) GROSCHUFF.

Julius Donau, Über die Bildung kolloider Lösungen mittels Flammen oder elektrischer Entladungsfunken. (Monatshefte f. Chemie 34. 335; C. 1913. II. 934.) Bei der Behandlung von sehr verd. Lsgg. von Goldsalzen, Silbernitrat, Palladiumchlorür, Platinsalzen, molybdänsaurem Ammonium mit einer Wasserstoffflamme erhielt Vf. kolloide rote Gold-, gelb bis braungelbe Silber-, schwarze Palladium-, rehbraune Platin-, blaue Molybdänlsgg. Die Beobachtung von HALLE und PRIBRAM (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 1398; C. 1914. I. 2148), daß die Reduktionswrg. der Wasserstoffflamme auf das Auftreten von salpetriger S. zurückzuführen ist, konnte Vf. bestätigen. Auch die Knallgasgebläseflamme und der Induktionsfunke bewirken (vermutlich ebenfalls durch B. von salpetriger S., die vom W. aufgenommen wird) Reduktion unter B. kolloidaler Lösungen. (Kolloid-Zeitschrift 16. 81. März. [26/3.] Graz.) GROSCHUFF.

## Organische Chemie.

M. Skossarewski, Über die elektrolytische Dissoziation des Acetylens und seiner Metallderivate. Es wurde die Leitfähigkeit des Acetylens in fl. Ammoniak bei  $-45^\circ$  und bei  $0^\circ$  bei verschiedenen Konzentrationen bestimmt. In folgender Tabelle bedeutet  $V$  das Volumen in Litern der Lsg., die 1 g-Mol. Acetylen enthält,  $\mu$  ist die molekulare,  $k$  die spezifische Leitfähigkeit und  $c$  der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit:

$V$	$\mu$ bei $-45^\circ$	$V$	$\mu$ bei $0^\circ$
1,08	0,001 85	2,05	0,005 64
1,96	0,002 19	3,26	0,007 21
3,16	0,002 67	10,69	0,009 56
10,18	0,006 20	18,69	0,005 40
17,51	0,005 67		
25,51	0,009 97		
$V$	$k \cdot 10^6$ bei $-45^\circ$	$k \cdot 10^6$ bei $0^\circ$	$c$
1,96	1,116	2,748	0,0188
3,16	0,866	2,192	0,0193
17,51	0,324	0,824	0,0194

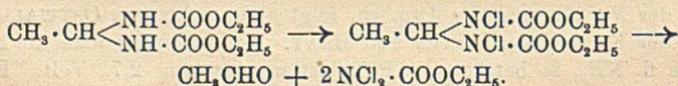
Die Dissoziation des Mononatriumsalzes des  $\text{C}_2\text{H}_2$  ist bei mittleren Konzentrationen von derselben Größe, wie die des Na-Acetats. Die Dissoziation des  $\text{C}_2\text{H}_2$  nimmt mit der Verdünnung der Lsg. zu, folgt aber nicht dem OSTWALDSchen Gesetze, eher der Formel von KRAUS und BRAY. Elektrolysiert man die Na-Salzlsg. des  $\text{C}_2\text{H}_2$  in fl.  $\text{NH}_3$ , so beträgt die Polarisationsspannung 2,71 Volt. Kathodisch wird bei der Elektrolyse metallisches Na abgeschieden, das sich aber in dem  $\text{NH}_3$  auflöst u. nach der Anode wandert. Anodisch entwickeln sich komplizierte Prodd., von denen ein Teil bei  $-45^\circ$  und  $-50^\circ$  gasförmig ist. Es scheinen Acetylen- u. Äthylenkohlenwasserstoffe zu sein. (C. r. d. l'Acad. des sciences 159. 769–71. 7/12. [30/11.] 1914.; Journ. de Chim. physique 13. 3–17. 31/3. 1915. [7/12. 1914.] Lab. f. theoretische Chemie an der Univ. Genf.) MEYER.

**Basik Lal Datta und Nihar Ranjan Chatterjee**, *Die Herstellung von Chlorpikrin durch Einwirkung von Königswasser auf organische Verbindungen.* (Vorläufige Mitteilung.) *Chlorpikrin*,  $\text{CCl}_2\text{NO}_2$ , erhält man in guter Ausbeute (85%) aus Aceton durch Einw. von Aqua regia (2 Tle.  $\text{HNO}_3$  + 3 Tle.  $\text{HCl}$ ), Kp.  $75^\circ$ , 113 bis  $114^\circ$ . Bei Ausführung der Rk. in der Kälte resultiert nebenbei ein noch nicht näher untersuchtes Prod. vom F.  $103-104^\circ$ . Aus *Allylalkohol* resultiert Chlorpikrin ebenfalls in guter Ausbeute. Geringere Ausbeuten ergeben Ä., A. und Methylalkohol, kein Chlorpikrin ist aus Eg. und Ameisensäure erhalten. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 567—69. März. [12/1.] Calcutta, Presidency College. Chem. Lab.)

STEINHORST.

**Basik Lal Datta und Satyaranjan Das Gupta**, *Beiträge zur Kenntnis der Halogenisierung.* Teil VII. *Substituierte Nitrogenchloride. Die Einwirkung von Chlor auf Carbaminsäureester und Biurete, sowie die Herstellung von Chlorcarbaminsäureestern und Chlorbiureten.* (Teil VI: Journ. Americ. Chem. Soc. **36**. 1011; C. 1914. II. 124.) Die Einw. von Cl auf *Carbaminsäureäthylester* ist früher (Journ. Americ. Chem. Soc. **36**. 386; C. 1914. I. 1253) beschrieben. Die Chlorderivate anderer Ester dieser Reihe können aus den wss. Lsgg. der Urethane in der Kälte erhalten werden. Die Monochlorcarbaminsäureester halten das Cl sehr lose gebunden, weshalb diese Prodd. sich zur Chlorierung von Aminen und Amiden eignen, bei der Hydrolyse der Ester treten interessante Kondensationsprodd. auf. Der erste Ester der Reihe der *Carbaminsäuremethylester* gibt mit Cl kein Monochlorderivat. Die erhaltenen Verb. sind fast in allen organischen Lösungsmitteln l. und stellen im allgemeinen Fl. mit schwach gelber Farbe dar. Der Kp., die Dichte und der Brechungsindex zeigt eine allgemeine Regelmäßigkeit entsprechend den vergrößerten Molekulargewichten. Die DD. und die Brechungsindices der Monochlorderivate verringern sich, während die Kpp. mit steigendem Molekulargewicht steigen. Die Dichlorderivate verhalten sich ähnlich. Beim Erhitzen über den Kp. tritt bei jeder Verb. bei einer bestimmten Temp. Zers. unter B. eines festen Prod. ein. Alle Verb. reizen die Haut. Das Chlor macht aus KJ quantitativ das Jod frei, und kann diese Rk. zur Analyse dieser Verb. benutzt werden.

*Monochlorpropylurethan*,  $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2\text{NCl} = \text{NHCl}-\text{CO}-\text{OC}_3\text{H}_7$ . B. neben der Dichlorverb. bei der Einw. von Chlor auf die k. Lsg. des *Propylurethans*.  $D_{20}^{30} 1,269$ ,  $n_D^{30} = 1,45377$ . Mit Benzylamin, bezw. Benzamid resultieren Mono- u. Dichlorbenzylamin, bezw. Monochlorbenzamid. — *Dichlorpropylurethan*,  $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{NCl}_2 = \text{NCl}_2-\text{CO}-\text{OC}_3\text{H}_7$ . Nicht ganz rein herstellbar. — *Monochlorisobutylurethan*,  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{NCl} = \text{NHCl}-\text{CO}-\text{OC}_4\text{H}_9$ .  $D_{20}^{30} 1,156$ ,  $n_D^{30} = 1,44615$ . Kp. unter Zers. bei  $140^\circ$ ; es verbleibt ein weißer Rückstand. Die Herst. des reinen Dichlorprod. ist nicht gelungen. — *Dichlorisobutylurethan*,  $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2\text{NCl}_2 = \text{NCl}_2-\text{CO}-\text{OC}_4\text{H}_9$ .  $D_{20}^{30} 1,156$ ,  $n_D^{30} = 1,45146$ , Kp.  $124^\circ$  (Beginn). Bei  $145^\circ$  tritt Zers. ein unter B. eines braunen Rückstandes. — *Dichlorcarbaminsäureäthylester*,  $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2\text{NCl}_2 = \text{NCl}_2-\text{CO}-\text{OC}_2\text{H}_5$ . B. durch Chlorierung von in W. suspendiertem Äthylidenurethan. Der Reaktionsverlauf ist folgender:



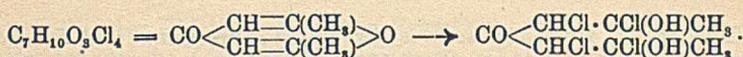
$D_{20}^{30} 1,304$ ,  $n_D^{30} = 1,45397$ . — Chlor wirkt auf *Chloralurethan* nicht ein. — Bei der Einw. von Chlor auf *Phenylurethan* entsteht ein Kondensationsprod. der Zus.  $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_9\text{N}_3\text{Cl}_2$ , dessen Konstitution noch nicht ermittelt werden konnte. Aus Aceton und Ä. und dann aus A. schöne, weiße Nadeln vom F.  $83^\circ$ . — *Monochlorcarbaminsäureäthylester* gibt bei der Hydrolyse mit Alkali eine Verb. von der Zus.

$C_7H_{15}O_4N_3Cl$ , deren Konstitution noch nicht ermittelt werden konnte. F. 147°, aus A. weiße Krystalle.

*Dichlorbiuret*,  $C_2H_5O_2N_3Cl = NHCl-CO-NHCONHCl$ . Weißes, krystallinisches Pulver aus Biuret u. Cl. F. 160° (unter Zers.). Die Verb. ist völlig stabil. Mit konz. KOH tritt heftige Zers. ein, in verd. KOH l., wl. in Ä., unl. in W. und Bzl. — *Dichloracetylbiuret*,  $C_4H_5O_3N_3Cl_2 = NHCO \cdot CH_3 - CO - NHCONCl_2$ . Analog herstellbar. Aus A. Krystalle vom F. 170°. — Die Herst. des Monochlorderivates des Benzoylbiurets gelang nicht. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 569—78. März. [12/1.] Calcutta, Presidency College. Chem. Lab.)

STEINHORST.

**Basik Lal Datta und Satyaranjan Das Gupta, Beiträge zur Kenntnis der Halogenisierung.** Teil VIII. *Neue Reihen von Chloroxyverbindungen. Die hydrolytische Chlorierung von Dimethylpyron. Die Isolierung von 2,6-Dichloroxy-3,5-dichlor-4-ketoheptan und die Zersetzung in 3,5-Dichlor-2,4,6-trioxyheptan.* (Teil VII. s. vorst. Ref.) Bei der Einw. von Cl auf *Dimethylpyron* werden 4 Atome Cl addiert unter gleichzeitiger Ringsprengung und Anlagerung von W. unter B. des *2,6-Dichloroxy-3,5-dichlor-4-ketoheptans*:



Die gleiche Verb. resultiert bei Verwendung von gasförmigem Chlor oder Chlor aus  $KClO_3 + HCl$ , bezw. Aqua regia. In allen drei Fällen ist die Ausbeute nahezu quantitativ. Läßt man Aqua regia bei 100° einwirken, so wird Chlorpikrin gebildet. Das erhaltene Tetrachlorderivat stellt eine mäßig viscosc, hellgelbe M. dar, die durch Erhitzen völlig verharzt. Beim Stehen, sowie durch gelindes Erwärmen tritt Hydrolyse zum *3,5-Dichlor-2,4,6-triketoheptan* (Dichlordiacetylaceton),  $C_7H_5O_3Cl_2 = CO \left\langle \begin{array}{l} CHCl \cdot COCH_3 \\ CHCl \cdot COCH_3 \end{array} \right\rangle$ , ein. Farblose Krystalle vom F. 145—146°. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 578—82. März. [12/1.] Calcutta, Presidency College. Chem. Lab.)

STEINHORST.

**B. Tollens, Über die Molekulargewichte der doppelte Schmelzpunkte zeigenden Monochloressigsäure und  $\alpha, \beta$ -Dibrompropionsäure.** Die  $\alpha, \beta$ -Dibrompropionsäure und die Monochloressigsäure besitzen doppelte FF., indem sie Krystalle bilden, von denen die niedriger schm. (labilen) leicht in die höher schm. (stabilen) sich umwandeln, welche dann bei gewöhnlicher Temp. unverändert bleiben. Andererseits entstehen wieder die niedriger schm. Krystalle, sobald die höher schm. über ihren F. erhitzt werden u. dann erkalten, aber nach einiger Zeit, besonders schnell auf Impfung, wandeln sich die labilen Krystalle wieder in die stabilen um:

<i>Dibrompropionsäure</i> . . . . .	labil: F. 51°	stabil: F. 64°
<i>Monochloressigsäure</i> . . . . .	„ „ 54°	„ „ 63°

Die Umwandlung der labilen SS. in die stabilen geht nach TANATAR unter erheblicher Wärmeentw. und anscheinend unter Volumänderung vor sich. Es lag der Gedanke nahe, daß die stabilen Modifikationen höhere Mol.-Geww. als die labilen besitzen. Diese Frage soll die vorliegende Arbeit mit Hilfe der Gefriermethoden und der Siedemethoden entscheiden. Da die Kpp. von Ä. und Aceton unterhalb der FF. der beiden stabilen SS. liegen, brauchen die stabilen Modifikationen (wenn sie überhaupt in Lsg. existieren) beim Sieden dieser Fl. nicht in die labilen überzugehen.

Es haben sich, in Übereinstimmung mit TANATAR, bei den kryoskopischen Bestst. in W. die einfachen Mol.-Geww. ergeben, zwar nicht sehr genau, aber doch

so, daß kein Zweifel an der einfachen Formel möglich ist. Dasselbe ist der Fall bei den ebullioskopischen Verss. mit Ä. und Aceton, sowie bei den Verss. mit Monochloressigsäure, welche nur geringe Zers. gezeigt hat, auch mit W. Aus den kryoskopischen und ebullioskopischen Verss. mit Bzl. und Äthylenbromid ergeben sich dagegen (in Übereinstimmung mit PATERNO) größere Zahlen, welche man bei der Monochloressigsäure allenfalls mit dem doppelten Mol.-Gew. in Verb. bringen kann, welche aber kleiner als das letztere sind. Bei der Dibrompropionsäure erreicht die mit Bzl. und mit Äthylenbromid gefundene Mittelzahl ebenfalls nicht das doppelte Mol.-Gew. Die mit Bzl. u. Äthylenbromid erhaltenen Werte gehören zu den schon von RAOULT als besonders bezeichneten; in diesen Lösungsmitteln sind (speziell bei vielen SS.) die molekularen Erniedrigungen oder Erhöhungen nahezu die Hälfte der normalen. Es ergibt sich also, daß den stabilen und den labilen Modifikationen der genannten SS. in ihren Lsgg. in W., Ä., Aceton die einfachen Molekularformeln zukommen, und daß hierbei keine durch Wärme bewirkte Umwandlung nötig ist. Die Krystallisationseigentümlichkeiten scheinen mit den Molekulargrößen nicht zusammenzuhängen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 489 bis 496. 24/4. [20/3.] Göttingen. Agrikulturehem. Inst. d. Univ.) POSNER.

L. Mascarelli, Über die Isomerie der Eruca-, Brassidin- und Isoerucasäure. (Gazz. chim. ital. 45. I. 213—18. — C. 1915. I. 1199.) POSNER.

D. Breese Jones, Über die Einwirkung von feinverteiltem Silber auf  $\alpha$ -Brom- und  $\alpha$ -Jodpalmitinsäure: Synthesen von zwei isomeren Ditetradecylbernsteinsäuren. Die zu den angestellten Verss. verwendete Palmitinsäure ist durch Verseifen von Palmöl gewonnen, der F. der rektifizierten mehrfach aus Heptan umkrystallisierten S. liegt bei 61,5—62°. —  $\alpha$ -Brompalmitinsäure ist nach HELL u. JORDANOFF (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 24. 938) hergestellt. Aus PAe. oder Lg. Büschel von Prismen vom F. 53—53,5°. —  $\alpha$ -Jodpalmitinsäure wird durch 3-stdg. Kochen einer alkoh. Lsg. der  $\alpha$ -Bromsäure mit KJ erhalten. Aus PAe. glänzende Platten vom F. 60—61°. (PONZIO, Gazz. chim. ital. 41. I. 781; C. 1911. I. 1361.) — Durch 9-stdg. Erwärmen von 3 g Halogensäure in 25 cem Heptan mit 3,1 g feinverteiltem, „molekularem“ Silber resultiert ein Gemisch einer hochschmelzenden S. mit Palmitinsäure u. einem sirupösen Kondensationsprod. Durch PAe.-Extraktion resultiert die hochschmelzende S. als weißer R., es liegt *sym*-Ditetradecylbernsteinsäure,  $C_{22}H_{42}O_4 = I$ . vor. Aus

A. harte, körnige Klümpchen nach mehrfachem Umkrystallisieren Büschel oder Rosetten, aus h. Eg. I.  $CH_3(CH_2)_{13}CHCOOH$   
 $CH_3(CH_2)_{13}CHCOOH$  feine weiche Aggregate, die zu einem mehrlartigen Pulver zerfallen. F. 134—135°, bei 170—180° tritt Zers. unter geringer Gasentw. unter B. eines klaren, farblosen Öles ein. Aus der ammoniakal. Lsg. ist die S. unverändert mit SS. ausfällbar in Form heller Flocken vom F. 135—136°. Zers.-Punkt 165 bis 170°. Die S. ist praktisch unl. in W., Chlf., Aceton,  $CCl_4$ , Ä., PAe., Bzl. u. Essigäther; wl. in h., swl. in k. A., wl. in h. Eg., in der Kälte unl. — Das Anhydrid der *sym*-Ditetradecylbernsteinsäure,  $C_{22}H_{40}O_3$ . B. durch Erhitzen der vorstehenden S. auf 180—200°. Aus Ä. mit absol. A. ausfällbar in Form feiner, weißer, asbestartiger Nadeln, F. 45—45,5°. Unl. in k. A. u. W. gegen kochendes W. stabil. — Durch Kochen des Anhydrids mit 1% KOH-Lsg. erhält man eine isomere Ditetradecylbernsteinsäure,  $C_{22}H_{42}O_4$ , vom F. 95°, Zers.-Punkt 145—150°; ll. in w. Ammoniak. In den meisten organischen Lösungsmitteln ist die bei 95° schmelzende S. leichter l. als die bei 135—136° schmelzende Form. Wl. in k. A., in w. Ä. löslicher als in w. A. Aus einer konz. alkoh. Lsg. nicht auskrystallisierbar. Wl. in PAe. Aus Eg. heller Nd., der trocken zu einem Pulver zerfällt. Über den F. erhitzte S. vom F. 95° gibt ein Prod. vom F. 43—45°, welches wahrscheinlich das gleiche Anhydrid

wie das aus der bei 135—136° schmelzenden S. erhaltene darstellt. Das Anhydrid der bei 95° schmelzenden S. scheint unstabil zu sein und sich in das bei 43—45° schmelzende Anhydrid umzuwandeln. Vf. schreibt der bei 95° schmelzenden S. die racemische Form, der bei 135—136° schmelzenden S. die Mesoform zu.

Der sirupöse Kondensationsrückstand (s. o.) ist in 1%ig. KOH-Lsg. l. und mit HCl ausfällbar. Die im Exsiccator kautschukartig werdende M. der hergestellten Ba-Salze wird mit Ä. extrahiert. Der in Ä. unl. Anteil ergibt beim Erwärmen mit verd. HCl Palmitinsäure vom F. 62,5—63°, l. in PAe. Der in PAe. unl. Anteil ergab aus A. Flocken vom F. 90—93°. Zers.-Punkt ca. 150°. Wahrscheinlich liegt die bei 95° schmelzende Ditetradecylbernsteinsäure vor. Der in Ä. unl. Anteil der Ba-Salze des sirupösen Kondensationsprod. stellt eine gelbe, vaselineartige M. dar; die erst nach 3 Monaten zu kristallisieren beginnt. Durch Waschen der Krystalle mit A. erhält man dieselben rein. Aus Eg. oder Ä., F. 86—90°, Zers.-Punkt ca. 150°. Auch in diesem Prod. scheint die bei 95° schmelzende Ditetradecylbernsteinsäure vorzuliegen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 586—94. März [12/1.] Madison. Univ. of Wisconsin. Chem. Dept.)

STEINHORST.

James Charles Philip und Arthur Bramley, *Einfluß von Rohrzucker und Alkalichloriden auf die Lösungskraft des Wassers*. (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 91. 711; C. 1907. II. 277.) Mittels der Verteilungsmethode wurde der Einfluß von Rohrzucker oder Alkalichlorid auf die Löslichkeit von Essigester, Phenol u. Aceton in W. untersucht. Die aus den erhaltenen Resultaten abgeleitete äquivalente, relative Erniedrigung der Lösungskraft des W. wächst mit der Menge des vorhandenen W. Führt man diese Erscheinung auf die Hydratation des hinzugefügten Stoffes zurück, so findet man als *mittlere molekulare Hydratation des Rohrzuckers* bei gewöhnlicher Temp. 11—6,5 in 0—3,5-n. Lsg., des *Natriumchlorids* 17,8—9,5 in 0,5—4-n. Lsg., des *Kaliumchlorids* 16,4—8,6 in 0,5—4-n. Lsg.; die Werte für LiCl sind unsicher, da dieses Salz in den verteilten Stoffen merklich l. ist. Die *Verteilungskoeffizienten (P)* erwiesen sich bei den gewählten Konzentrationen als unabhängig von der Konzentration: *Essigsäureäthylester* zwischen Bzl. u. W.,  $P^{11,9} = 10,66$ ,  $P^{20} = 12,20$ ,  $P^{40} = 15,61$  bei 2,480—0,805 g in 1 l wss. Lsg.; zwischen PAe. (Kp. 90—110°) und W.,  $P^{25} = 3,45$  bei 3,339—1,924 g in 1 l wss. Lsg. — *Phenol* zwischen Bzl. und W.,  $P^{20} = 2,182$  bei 0,945—0,0601 g in 1 l wss. Lsg. — *Aceton* zwischen Bzl. und W.,  $P^{20} = 0,833$  bei 0,375—0,153 g in 1 l wss. Lsg. (Journ. Chem. Soc. London 107. 377—87. März. [1/3.] South Kensington. Imp. College of Science and Technol.)

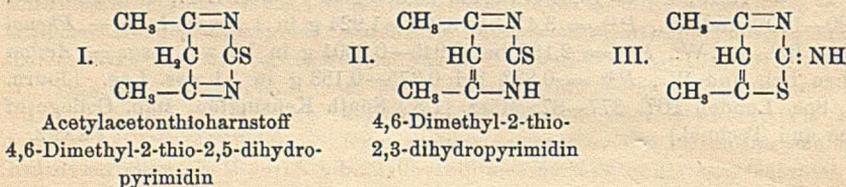
FRANZ.

G. A. Barbieri, *Über Vanadium-Harnstoffverbindungen*. Vf. hat vor einiger Zeit (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma 22. I. 867; C. 1913. II. 1034) gezeigt, daß das dreiwertige Eisen, dessen Analogie mit dem Chrom an diejenige des dreiwertigen Vanadiums erinnert, mit Harnstoff und mit einigen organischen Basen komplexe Verbb. liefert, die denen des Chroms analog sind. Wie erwartet, ließen sich analoge Verbb. auch mit dreiwertigem Vanadium erhalten. Vorliegende Mitteilung behandelt zunächst die Harnstoffverbb. Die Vanadium-Harnstoffverbb. haben die allgemeine Formel  $VX_3 \cdot 6CON_2H_4$  und sind den entsprechenden Eisen- und Chrom-Harnstoffverbb. vollkommen analog. Die Chromharnstoffverbb. (mit farblosem Anion) sind grün, die Eisenharnstoffverbb. bläulich und die Vanadiumharnstoffverbb. blaugrün. Die Perjodide sind durchweg rotbraun. Bichromat und Permanganat des Vanadiumharnstoffs konnten nicht erhalten werden, weil die beiden entsprechenden SS. das dreiwertige Vanadium auch bei Ggw. von Harnstoff oxydieren. Die Konstitution der Vanadiumharnstoffverbb. entspricht offenbar der von WERNER für die

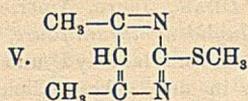
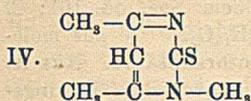
entsprechenden Chromverb. vorgeschlagenen Formel  $\left[ V \dots \left( \text{OC} \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix} \right)_6 \right]_x$ . Sie leiten sich von den wasserhaltigen Salzen ab, durch Substitution der sechs Wassermoleküle durch Harnstoffmoleküle, welche mit dem zentralen Metallatom mittels der sekundären Valenzen des Sauerstoffs verbunden sind. Die Substitution der Wassermoleküle durch Harnstoffmoleküle findet bei den Vanadiumsalzen wie bei den Eisensalzen in der Kälte, bei den Chromsalzen dagegen nur in der Wärme statt. Dies beweist, daß die Vanadiumhydratationen und die entsprechenden Eisenhydratationen weniger beständig sind, als die Chromhydratationen. Auch der Komplex  $[\text{V}(\text{CON}_2\text{H}_4)_6]$  ist, ebenso wie der Komplex  $[\text{Fe}(\text{CON}_2\text{H}_4)_6]$  viel weniger beständig als der Komplex  $[\text{Cr}(\text{CON}_2\text{H}_4)_6]$ .

Experimenteller Teil. *Vanadinharnstoffperchlorat*,  $[\text{V}(\text{CON}_2\text{H}_4)_6](\text{ClO}_4)_3$ . Vanadinsäureanhydrid wird mit Hilfe von  $\text{SO}_2$ -Gas in 25%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gelöst, elektrolitisch reduziert und die Lsg. mit Harnstoff und Natriumperchlorat versetzt. Krystallinisches, grünblaues Pulver. Beständig an der Luft; nicht hygroskopisch; wl. in k. W. Die frisch bereitete Lsg. ist grün, wird aber schnell gelbbraun und bei Zusatz von S. wieder grün. Die Lsg. in konz. Harnstofflsg. ist beständig. — *Vanadinharnstoffbromid*,  $[\text{V}(\text{CON}_2\text{H}_4)_6]\text{Br}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Aus  $\text{VBr}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in konz. Lsg. u. überschüssigem Harnstoff. Blaugrünes, krystallinisches Pulver; l. in W. mit brauner, in verd. S. oder in Harnstofflsg. mit grüner Farbe. — *Vanadinharnstoffjodid*,  $[\text{V}(\text{CON}_2\text{H}_4)_6]\text{J}_3$ . Aus  $\text{V}_2(\text{SO}_4)_3$  in konz. Lsg. mit einem Überschuß von Harnstoff u. Jodnatrium. Grünblaue, nadelförmige Krystalle; l. mit brauner Farbe. — *Vanadinharnstoffperjodidsulfat*,  $[\text{V}(\text{CON}_2\text{H}_4)_6](\text{J}(\text{SO}_4))_2$ . Aus  $\text{V}_2(\text{SO}_4)_3$ , Harnstoff, Jodnatrium und Jod. Mkr., rotbraune Nadeln. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 24. I. 435—38. 5/4. [7/3.\*] Ferrara. Lab. f. allgem. Chemie d. Univ.) POSNER.

William J. Hale und Arthur G. Williams, *Die Konstitution des Acetylacetonthioharnstoffs*. EVANS (Journ. f. prakt. Ch. 48. 489; C. 94. I. 72) hat die Kondensation von Acetylaceton mit Thioharnstoff beschrieben. Die Konstitution der beiden möglichen tautomeren Formen ist folgende:



Die B. der dritten möglichen Form (III.), wo S im Ring enthalten ist, wäre möglich, wenn der Thioharnstoff bei der Kondensation mit Acetylaceton in der Pseudof orm reagierte, die B. ist aber nicht wahrscheinlich wegen der leichten Entschwefelung. — *Acetylacetonthioharnstoff*,  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S} = \text{I}$ . B. nach EVANS (l. c.) aus Thioharnstoff und Acetylaceton mit wenig konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Nach Ausfällung mit  $\text{BaCO}_3$  wird das Filtrat zur Trockene verdampft und mit absol. A. extrahiert. Aus A. resultieren kleine, farblose Krystalle vom F. 210°. Die Verb. ist ll. in W. und Chlf., aus letzterem mit Lg. ausfällbar; wl. in Bzl., Essigäther, Aceton u. Ä., unl. in Lg. Unl. Salze werden mit Ba, Ag und Hg gebildet. Durch Entschwefelung entsteht *Acetylacetonharnstoff* vom F. 198°. Aus Bzl. farblose Prismen (vgl. HALE, Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 104; C. 1914. I. 794.) — Bei der Kondensation von Acetylaceton (1 g) mit *Methylthioharnstoff* (1 g) in 10 ccm A. mit 20 Tropfen konz. HCl resultiert *3,4,6-Trimethyl-2-thio-2,3-dihydropyrimidin*,  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}$  (IV.) in Form



des *Hydrochlorids*,  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}$ , bei Ggw. von konz. HCl (20 guttae). Das Hydrochlorid bildet schöne, gelbe Prismen. Die freie Verb. kann aus dem Hydrochlorid

durch Zusatz von Alkali und Extraktion der Lsg. mit Chlf. erhalten werden. Unl. in Lg. und Ä., ll. in W., Chlf., Aceton u. A., l. in Essigäther und Bzl. Aus Bzl. kleine Nadeln vom F. 156,5°. Langes Kochen mit konz. HCl wirkt auf die Verb. nicht verändernd ein. Durch gelindes Erwärmen mit basischer Bleiacetatlg., feuchtem Quecksilberoxyd oder ammoniakal. Silbernitrat tritt Schwärzung, bezw. S-Abspaltung ein. Durch Entschwefelung wird das 3,4,6-Trimethyl-2-keto-2,3-dihydropyrimidin vom F. 63° (HALE, l. c.) gebildet. — Bei der Kondensation von 5 g Acetylaceton mit 5 g Pseudomethylthioharnstoffhydrochlorid (Methyliminothiocarbamathydrochlorid) und 2,5 g KOH in 25 g W. resultiert 2-Methylmercapto-4,6-dimethylpyrimidin,  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S} = \text{V}$ . Das abgeschiedene Öl wird im Vakuum destilliert, beim Abkühlen resultieren farblose Krystalle vom F. 24°, identisch mit der von WHEELER und JAMIESON (Amer. Chem. Journ. 32. 356; C. 1904. II. 1413) beschriebenen Verb. Beim Kochen mit konz. HBr 3—4 Stdn. unter Rückfluß wird Mercaptan und Acetylacetonharnstoff (F. 198°) erhalten. Durch die HBr-Einw. ist vorher anscheinend die entsprechende Ketoverb. gebildet worden. Die gleiche Methylmercaptoverb. (V.) resultiert bei der Methylierung von Acetylacetonthioharnstoff. 0,6 g Na in 10 ccm Methylalkohol und 3,5 g Acetylacetonthioharnstoff werden mit 3,5 g Methyljodid in wenig Methylalkohol versetzt. Aus Ä. Krystalle vom angegebenen F. 24°. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 594—600. März. [15/1.] Ann Arbor. Univ. of Michigan. Chem. Lab.) STEINHORST.

Ernst Beckmann und Marie Maxim, *Einfluß von Temperatur und Lösungsmittel auf das Molekulargewicht gelöster Stoffe*. (Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 89. 247; C. 1915. I. 1301.) Es sollte untersucht werden, in welchem Maße die Assoziation von Nichtelektrolyten einerseits durch die Wärme, andererseits durch das Lösungsmittel beeinflusst wird. Dazu eignet sich sehr gut das Phenol, das zur B. von Doppelmolekülen neigt. Der Assoziationsgrad des Phenols in Tetrachlorkohlenstoff ist nicht sehr empfindlich gegen mäßige Herabsetzung der Siedetemperatur, nämlich von 75,4° bis auf 54,1°. Beim Übergang vom Kp. des Tetrachlorkohlenstoffs +76° zum F. -23° findet ein Ansteigen des Assoziationsgrades bis über das Doppelte statt. In gefrierendem Bromoform vom F. +8° wurden dazwischen liegende Assoziationswerte erhalten. Sowohl bei  $\text{CCl}_4$ , als auch bei  $\text{CHBr}_3$  ließ sich trotz der niedrigen Temp. die Assoziation vollständig durch Verdünnen beseitigen. Der Einfluß einer Verdünnung mit Lösungsmitteln war wirksamer als eine Temperatursteigerung von ungefähr 100°, obwohl die verwendeten Lösungsmittel zu den relativ indifferenten gehören. Die betrachteten Assoziationswerte behalten ihre Bedeutung, auch wenn man den möglichen Einfluß einer teilweisen Verflüchtigung des Phenols mit dem Lösungsmittel, bezw. die verschiedenen Möglichkeiten der Gehaltsberechnung in Betracht zieht. (Ztschr. f. physik. Ch. 89. 411—16. 30/3. 1915. [12/8. 1914.] Berlin-Dahlem. Kaiser WILHELM-Inst. für Chemie.) MEYER.

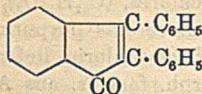
John B. Ekeley und Charles F. Poe, *Die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf einige Benzalanthranilsäuren*. Teil IV. (Teil III: EKELEY, SLATER, Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 603; C. 1914. I. 1569.) Vf. beschreiben eine Reihe von Benzalanthranilsäuren, erhalten aus o-Toluyaldehyd, Dibromsalicylaldehyd, 1,4- $\alpha$ -Naphtholaldehyd, Anisaldehyd, Piperonal, Methylvanillin und m-Methoxysalicylaldehyd, sowie die erhaltenen Benzmetoxazine. Der Reaktionsverlauf ist

gleich dem im I. Teil (EKELEY, DEAN, Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 161; C. 1912. I. 1027) erläuterten. — *o-Toluyldenanthranilsäure*,  $C_9H_9O_3N$ . B. aus molekularen, konz., alkohol. Lsgg. von *o*-Toluylaldehyd und Anthranilsäure. Aus A. weiße Krystalle vom F. 143°. Wl. in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von A. und Methylalkohol, sowie Xylol. — *o-Methylphenylacetketodihydrobenzmetoxazin*,  $C_{17}H_{15}O_3N$ . B. durch Kochen der vorstehenden S. mit überschüssigem Essigsäureanhydrid. Aus A. farblose Prismen. Mit Ausnahme von Ä. in den üblichen organischen Lösungsmitteln l., F. 166°. — *Dibromsalicylalanthranilsäure*,  $C_{14}H_9NBr_2$ . B. aus molekularen Mengen von Dibromsalicylaldehyd und Anthranilsäure in k. A. Aus A. scharlachfarbene, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln l. Krystalle vom F. 176°. — *Acetyldibromphenylacetketodihydrobenzmetoxazin*,  $C_{18}H_{15}O_5NBr_2$ . B. durch Erwärmen der vorstehenden Säure mit überschüssigem Essigsäureanhydrid farblose Prismen, mit Ausnahme von Ä. in allen organischen Lösungsmitteln ll., F. 153°. — *Dibromphenylacetketodihydrobenzmetoxazin*,  $C_{16}H_{11}O_4NBr_2$ , entsteht neben der acetylierten Verb. In den meisten organischen Lösungsmitteln l. Gelbe Nadeln (aus Xylol), F. 274°. — *1,4- $\alpha$ -Naphthalanthranilsäure*,  $C_{18}H_{13}O_3N$ . B. aus molekularen Mengen von  $\alpha$ -1,4-Naphtholaldehyd und Anthranilsäure in k. A. Aus h. Nitrobenzol dunkelrotbraun gefärbte mikroskopische Nadeln. Mit Ausnahme von Aceton, A. und Methylalkohol in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln unl. Beim Kochen mit Nitrobenzol tritt teilweise Zers. ein, F. 195°. — *Acetyl- $\alpha$ -oxy-1,4-naphthoacetketodihydrobenzmetoxazin*,  $C_{22}H_{17}O_5N$ . B. durch Erwärmen der vorstehenden S. mit überschüssigem Essigsäureanhydrid. Wl. in A., sonst ll., aus A. farblose, mikroskopische Nadeln vom F. 238°. — *Anisalanthranilsäure*,  $C_{15}H_{13}O_3N$ . B. aus Anisaldehyd und Anthranilsäure. Aus A. gelbe Nadeln, unl. in Ä., F. 146°. — *p-Methoxyphenylacetketodihydrobenzmetoxazin*,  $C_{17}H_{15}O_4N$ . B. durch Erwärmen der vorstehenden Säure mit Essigsäureanhydrid (molekulare Mengen) in Xylol. In Ä. unl., sonst ll. schneeweiße Krystalle vom F. 118°. — *Piperonalanthranilsäure*,  $C_{15}H_{11}O_4N$ . B. aus Piperonal u. Anthranilsäure. Aus Chf. gelbe Krystalle, in Ä. unl., sonst ll., F. 196°. — *3,4-Methylendioxyphenylacetketodihydrobenzmetoxazin*,  $C_{17}H_{13}O_5N$ . B. aus der vorstehenden S. beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid in Xylol. In Ä. unl., sonst ll., sandartige, weiße Krystalle vom F. 126°. — *Methylvanillalanthranilsäure*,  $C_{16}H_{15}O_4N$ . B. aus Methylvanillin u. Anthranilsäure. Hellgelbe Nadeln aus Xylol, l. mit Ausnahme von Ä. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, F. 163°. — *3,4-Dimethoxyphenylacetketodihydrobenzmetoxazin*,  $C_{18}H_{17}O_6N$ . B. durch Erwärmen der vorstehenden S. mit Essigsäureanhydrid in Xylol. Mit A. ausfällbar aus konz. Xylollsg. Weiße, sandige Krystalle, mit Ausnahme von Ä. in den organischen Lösungsmitteln l., F. 106°. — *m-Methoxysalicylalanthranilsäure*,  $C_{15}H_{13}O_5N$ . B. aus *m*-Methoxysalicylaldehyd u. Anthranilsäure in Xylollsg. durch mehrstündiges Erhitzen. Aus Chf. rote Nadeln vom F. 113°. L. in allen Lösungsmitteln. — *Acetyl-2-oxy-4-methoxyphenylacetketodihydrobenzmetoxazin*,  $C_{19}H_{17}O_6N$ . B. aus der vorstehenden S. durch Erwärmen mit Essigsäurehydrid in Xylol, farblose Krystalle aus Xylol, F. 187°. — *3-Methoxy-4-acetoxyphenylacetketodihydrobenzacetoxazin*,  $C_{19}H_{17}O_6N$ . B. aus Vanillalanthranilsäure beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in Xylol, farblose, sandartige Krystalle aus Xylol, F. 141°. L. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, früher [EKELEY, DEAN (Teil I) l. c.] ist der F. zu 184° angegeben, woraus folgt, daß der früher erhaltene Körper nicht rein war. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 582–86. März. [14/1.] Boulder. Colorado. Chem. Lab. of the Univ.) STEINHORST.

R. de Fazi, *Über einige Derivate der Triphenyl- $\beta$ -milchsäure*. Durch die Einw. des Lichtes auf ein Gemisch von Benzophenon u. Phenylessigsäure haben PATERNO und CHIEFFI (Gazz. chim. ital. 40. II. 323; C. 1911. I. 552) eine Verb.  $C_{21}H_{18}O_8$

erhalten, die sie als  $\beta$ -Triphenylmilchsäure,  $(C_6H_5)_3C(OH) \cdot CH(C_6H_5) \cdot COOH$  bezeichnen. Vf. hat die Richtigkeit dieser Annahme bestätigt. Er hat versucht, aus der genannten S. durch Wasserabspaltung Triphenylacrylsäure zu erhalten. Es entstand zwar nicht diese S. selbst, wohl aber das aus ihr durch weitere Wasserabspaltung entstehende  $\alpha, \beta$ -Diphenylindon. Andererseits konnte der Ester der Triphenylacrylsäure direkt aus der fraglichen Triphenylmilchsäure gewonnen werden. Aus dem Silbersalz der Triphenylmilchsäure konnte mit Äthyljodid der zugehörige Ester nicht erhalten werden. Es entstand eine nicht näher untersuchte Substanz. Auch aus Benzophenon u. Phenylbromessigester bei Ggw. von Zink wurde kein Triphenylmilchsäureester erhalten.

Experimenteller Teil.  $\beta$ -Triphenylmilchsäure (l. c.) liefert beim Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid in Xylol das schon bekannte  $\alpha, \beta$ -Diphenylindon,  $C_{21}H_{14}O$ , von nebenstehender Formel. Rubinrote Prismen aus A., F. 151—153°, unl. in W., l. in A., ll. in Bzl. Gibt mit konz.  $H_2SO_4$  smaragdgrüne, beim Erwärmen orangegelbe, dann rubinrote Färbung.  $\beta$ -Triphenylmilchsäure liefert in alkoh. Lsg. beim Einleiten von HCl-Gas den Äthylester der  $\beta$ -Triphenylacrylsäure,  $C_{23}H_{20}O_2 = (C_6H_5)_2C : C(C_6H_5) \cdot COOC_2H_5$ . Weiße Nadeln aus verd. A., F. 119—120°. Gibt mit konz.  $H_2SO_4$  smaragdgrüne, beim Erwärmen orangefarbene und schließlich rubinrote Färbung. Aus dem Silbersalz der Triphenylmilchsäure entsteht mit Äthyljodid eine noch nicht näher untersuchte Verb. unbekannter Zus. Farblose Prismen aus verd. A., F. 116—119°, sil. in A. Gibt mit konz.  $H_2SO_4$  die gleiche Farbrk. wie der Ester der Triphenylacrylsäure. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 24. I. 439—42. 5/4. [7/3.\*] Rom. Chem. Inst. d. Univ.)



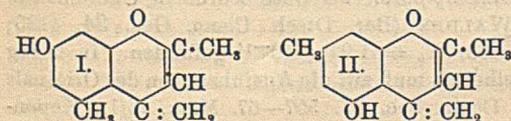
POSNER.

Richard Willstätter, *Chlorophyll*. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 323—45. — C. 1914. II. 1361.)

John Norman Collie und Gerald Noel White, *Einige Benzopyranolderivate*. Orcin und Acetylaceton kondensieren sich nach der Gleichung:

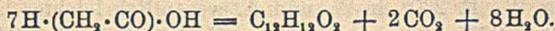


zu zwei Verbb.  $C_{12}H_{12}O_2$ , die 7-Oxy-2,5-dimethyl-4-methylen- $\gamma$ -benzopyranol (I) u. 5-Oxy-2,7-dimethyl-4-methylen- $\gamma$ -benzopyranol (II) sind. Für beide Stoffe sind



auch chinoide Formeln möglich, doch liefern beide farblose Acetylverbb., aber keine Chinonderivate. Wahrscheinlich sind die freien Verbb. und ihre gefärbten Salze mit SS.

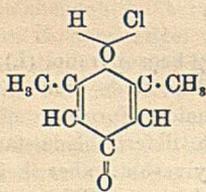
chinoid; basische Körper begünstigen die Phenolform. Gegen die Chinonformel spricht auch, daß beide Verbb. nur verhältnismäßig schwer zu nichtbasischen Dihydroverbb. reduziert werden, aus denen sie durch gewöhnliche Oxydationsmittel nicht zurückgewonnen werden können. Führt man den Verlauf der Kondensation bis auf die Essigsäure (vgl. Journ. Chem. Soc. London 91. 1806; C. 1908. I. 246) zurück, so kommt man zu der Gleichung:



Experimentelles. Bei Einw. von konz. HCl auf eine Mischung von Orcin und Acetylaceton entstehen zwei Hydrochloride,  $C_{12}H_{12}O_2 \cdot HCl$ , die durch fraktionierte Krystallisation voneinander getrennt werden können; das weniger l. krystallisiert aus konz. HCl in orangen Nadeln mit  $1H_2O$ , verliert bei 100° unter Farb-

vertiefung  $\text{H}_2\text{O}$ , verfärbt sich bei  $200^\circ$  und zers. sich bei  $233\text{--}235^\circ$ ; das andere bildet citronengelbe Warzen mit  $1\text{H}_2\text{O}$  aus verd.  $\text{HCl}$  und zeigt dieselben Veränderungen. Das gelbe Salz liefert bei Zusatz von Natriumacetat die orange Base  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2$  (I.), das orange Salz die violette Base  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2$  (II.), die beide nicht krystallisieren; die alkal. Lsgg. beider Basen sind weniger gefärbt, als die freien Basen. — Analog entstehen ein grünlichgelbes und ein oranges Hydrobromid,  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2 \cdot \text{HBr}$ . — Die Chloroplatinate,  $(\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2)_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , verlieren beim Kochen in  $\text{W. Cl}$  unter B. von  $(\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2)_2\text{H}_2\text{PtCl}_4$ . — Oranges Perchlorat,  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2 \cdot \text{HClO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ , wl. in wss.  $\text{HClO}_4$  u. grünlichgelbes Perchlorat,  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2 \cdot \text{HClO}_4$ , explodieren heftig beim Erhitzen. — Bei Zusatz von  $\text{HgCl}_2$  zu den alkoh. Lsgg. der Basen entstehen Gemische von Mercuri- u. Mercurioverb., von denen die ersteren in Pyridin l. sind; die orange Base gibt das tieforange Mercurichlorid,  $(\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2)_2 \cdot \text{HgCl}_2$ , und das Mercuriochlorid,  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2 \cdot \text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , die violette Base das purpurne Salz  $(\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2)_2 \cdot \text{HgCl}_2$  und  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2 \cdot \text{Hg}_2\text{Cl}_2$ . — Das gelbe Hydrochlorid liefert beim Kochen mit  $\text{HCl}$  und  $\text{Zn}$  die *Dihydroverb.*  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2$ , amorph, farblos, aus A. durch  $\text{W.}$  fällbar, unl. in  $\text{SS.}$ , l. in Alkali, gibt in  $\text{Bzl.}$  ein sehr wenig beständiges Hydrochlorid; oxydirt sich an der Luft nur sehr langsam; eine entsprechende *Dihydroverb.*  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2$  gibt das orange Salz. — Die *Dihydroverb.* aus dem gelben Salz liefert bei weiterer Reduktion mit  $\text{Al-Amalgam}$  eine *Tetrahydroverb.*  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2$ , die  $\text{HCl}$  nicht mehr addiert. — Beim Nitrieren in  $\text{Eg.}$  liefern beide *Dihydroverb.* Nitroderivate, und zwar die aus dem gelben Salz *Verb.*  $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$ , und die aus dem orangen Salz *Verb.*  $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_2$ , die beide l. in A. sind, gelbe, alkal. Lsgg. bilden und sich bei  $100^\circ$  zers. — *Phloroglucin* und *Acetylaceton* kondensieren sich in  $\text{Ggw.}$  von rauchender  $\text{HCl}$  zu einem gelben, unl. Salz  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_3 \cdot \text{HCl}$ , Krystalle aus  $\text{W.}$ , und dem aus der Mutterlauge gewonnenen orangen Salz  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_5 \cdot \text{HCl}$ , Krystalle aus  $\text{W.}$ , das ein Derivat des *Phloroglucids* ist. (*Journ. Chem. Soc. London* 107. 369—76. März. [18/2.] London, Gover Street. Univ. College.) FRANZ.

H. N. K. Rördam, *Organische Oxoniumverbindungen. Teil I. Dimethylpyronhydrochlorid.* Aus den Betrachtungen, begründet auf den Dissoziationsbestzt., folgt, daß *Dimethylpyronhydrochlorid* ein wirkliches Salz darstellt, und demnach eine atomistische Verb. vorliegt. Aus den Resultaten der elektrolytischen Dissoziation folgt die nebenstehende Konstitution. Die Dissoziationskonstante für *Dimethylpyron* als Base wurde in Übereinstimmung mit WALDEN (*Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 34. 4185; C. 1902. I. 263)  $K_b = 1,9 \times 10^{-14}$  gefunden. In bezug auf die Einzelheiten muß auf die Ausführungen des Originals verwiesen werden. (*Journ. Americ. Chem. Soc.* 37. 557—67. März. [6/1.] Kopenhagen. Polytechnische Hochschule.) STEINHORST.



August Eberhard, *Über das Ephedrin und verwandte Verbindungen.* (Vgl. E. SCHMIDT, *Arch. der Pharm.* 253. 52; C. 1915. I. 548.) 1. Über das Verhalten des Methylephedrinmethylhydroxyds bei der Dest. seiner wss. Lsg. *Methylephedrinmethyljodid*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}(\text{CH}_3)\text{ON} \cdot \text{CH}_3\text{J}$ , F.  $204^\circ$ . — *Methylephedrinmethylchlorid*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}(\text{CH}_3)\text{ON} \cdot \text{CH}_3\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$ , große, durchsichtige, rechteckige Tafeln aus wenig  $\text{W.}$ , F.  $230^\circ$ , in  $\text{W.}$  und A. wesentlich leichter l., als das Jodid,  $[\alpha]_D^{15} = -30,54^\circ$  (1,0665 g der wasserfreien Verb. gel. in 20,3468 g  $\text{W.}$ ). — Das *Methylephedrinmethylhydroxyd*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}(\text{CH}_3)\text{ON} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ , spaltet bereits bei gewöhnlicher Temp. bei der Aufbewahrung der wss. Lsg. allmählich  $\text{CH}_3\text{OH}$  ab. Bei der Dest. seiner wss. Lsg. traten als N-haltige Spaltungsprodd. auf: Trimethylamin, Methylephedrin, Ephedrin und geringe Mengen des durch Vereinigung der

Komponenten gebildeten *Ephedrinphenylpropylenoxyds*. *Methylephedrin*,  $C_{10}H_{14}$  ( $CH_3$ )<sub>2</sub>ON, Nadeln, F. 74—75°, wl. in reinem und schwach salzsäurehaltigem W., ll. in mäßig verd. HCl,  $[\alpha]_D^{15} = -18,96^\circ$  (0,8203 g gel. in 20,3232 ccm W.). Chlorhydrat, ll. Krystallmasse, F. 182—186°.  $C_{10}H_{14}(CH_3)_2ON \cdot HCl \cdot AuCl_3$ , F. 129°.  $[C_{10}H_{14}(CH_3)_2ON \cdot HCl]_2PtCl_4 + 2H_2O$ , rotgelbe, bisweilen zu Drusen vereinigte, zll. Nadeln, F. wasserfrei 181°, zers. sich unter Aufschäumen bei 184°. F. des aus Ephedrin erhaltenen Methylephedrins 78°, des Chlorhydrats 186°, des Au-Salzes 129°. Beim Zerlegen des Au- u. Pt-Salzes durch  $H_2S$  tritt eine teilweise Abspaltung von  $CH_3$  unter B. von Ephedrin ein. Aus der Mutterlauge des Aurats schieden sich rötlichgelbe Blättchen, F. 154—155° (Pt-Salz, blaßrote Blättchen, F. 218—219°) von gleicher Zus. ab.

2. Spaltung des Methylephedrinmethyljodids durch Natriumamalgam. Die nach den Angaben von H. EMDE durchgeführte Spaltung lieferte ähnliche Prodd. wie die Dest. der wss. Lsg. des Methylephedrinmethylhydroxyds, nämlich Trimethylamin, Methylephedrin, Ephedrin u. Ephedrinphenylpropylenoxyd neben geringen Mengen nach Dill u. Esdragon riechender, N-freier Verb. Das Ephedrinphenylpropylenoxyd ist das Hauptprod. der Rk.; die Ausbeute ist am größten, wenn 20 g Methylephedrinmethyljodid in 20%ig, h., wss. Lsg. mit 320 g 5%ig. Na-Amalgam behandelt werden. — *Ephedrinphenylpropylenoxyd*,  $C_{10}H_{16}ON \cdot C_6H_{10}O$ , aus dem Chlorhydrat u. Sodalsg., farblose, tafelförmige Parallelogramme aus Ä., erweichen bei 123°, schm. bei 125°,  $[\alpha]_D^{15} = -3,59^\circ$ , bezw.  $-3,63^\circ$  (0,4771, bezw. 0,9098 g gel. in 20,3474 ccm A.).  $C_{19}H_{25}O_2N \cdot HCl$ , farblose, durchsichtige, rechteckige, kompakte Tafeln, sintern bei 146—148°, schm. bei 155—156° unter schwachem Aufschäumen, bisweilen unter nachträglicher Ausscheidung von Krystallen, die erst oberhalb 190° schm., wl. in k. W. u. A.,  $[\alpha]_D^{15} = +14,74^\circ$ , bezw.  $+14,93^\circ$  (0,5598, bezw. 0,3047 g gel. in 20,3474 ccm A.). Beständig gegen 5%ig. Na-Amalgam.  $C_{19}H_{25}O_2N \cdot HCl \cdot AuCl_3$ , gelbe Nadeln oder Blättchen aus h., stark salzsäurehaltigem W., F. 144—145°, wl. in W., leichter in mäßig verd. Alkohol.  $(C_{19}H_{25}O_2N \cdot HCl)_2PtCl_4$ , warzenförmige Nadeln aus W., F. 176,5—177°, in Wasser wesentlich leichter l. als das Aurat. Bildet zwei isomere Jodmethylate,  $C_{19}H_{25}O_2N \cdot CH_3J$ . — 1. Durch längere Einw. von  $CH_3J$  bei gewöhnlicher Temp., würfelähnliche, gelbliche Krystalle aus W., F. 183°.  $C_{19}H_{25}O_2N \cdot CH_3Cl$ , flache, durchsichtige Nadeln, F. 203°, in W. wesentlich leichter l. als das Jodid. Pt-Salz krystallisiert nicht. — 2. Durch Einw. von  $CH_3J$  in methylalkoh. Lösung im Rohr bei 100°, schwachgelbliche Nadeln aus h. W., F. 164°, swl. in h. W.  $C_{19}H_{25}O_2N \cdot CH_3Cl$ , farblose Nadeln, F. 165—167°, zwl. in W.  $(C_{19}H_{25}O_2N \cdot CH_3Cl)_2PtCl_4$ , orangefarbene Nadeln, F. 188°. — Dibenzoat,  $C_{19}H_{25}O_2N(COC_6H_5)_2$ , weiße Nadeln aus verd. A., F. 141—142°. — Das Ephedrinphenylpropylenoxyd ist demnach eine tertiäre Base mit 2 OH-Gruppen.

3. Verss. zur Darst. von *i*-Ephedrin, bezw. -Pseudoephedrin. Als Ausgangsmaterial diente Äthylphenylketon; dasselbe wurde einestheils in  $\alpha$ -Aminoäthylphenylketon,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3$ , anderenteils in  $\alpha$ -Bromäthylphenylketon,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_3$ , verwandelt. Das  $\alpha$ -Aminoäthylphenylketon sollte dann methyliert und weiter durch Reduktion in ein Carbinol verwandelt werden. Das  $\alpha$ -Bromäthylphenylketon wurde dagegen zuerst mit Methylamin in Rk. versetzt u. das hierbei gebildete Prod. der Reduktion unterworfen. — Die Verss. mit  $\alpha$ -Aminoäthylphenylketon, welche bereits von CALLESZ (Arch. der Pharm. 249. 141; C. 1912. I. 1555) durchgeführt worden waren, führten auch diesmal nicht zum Ziele. So wurde bei der Einw. von Dimethylsulfat auf  $\alpha$ -Aminopropiophenon neben wenig Dimethylaminopropiophenon nur quaternäres Trimethylaminopropiophenon gebildet. Das gleiche war der Fall bei der Einw. von Jodmethyl in methylalkoh. Lsg. nach CALLESZ u. NÖLTING. —  $\alpha$ -Aminoäthylphenylcarbinol,  $C_6H_5 \cdot CHO \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3$ ,

lieferte bei der Einw. von überschüssigem Jodmethyl bei gewöhnlicher Temp. neben geringen Mengen öliger, anscheinend aus tertiärer Base bestehenden Prodd. das opt.-inakt. quaternäre Jodid,  $C_6H_5 \cdot CHO \cdot CH(CH_3) \cdot N(CH_3)_3J$ , farblose, zu Harzen vereinigte Nadeln aus A., F. 221°, wl. in A. Chlorid, kurze Nadeln aus Aceton, F. 204°. Aurat, gelbe, in W. wl. Nadeln, F. 172—173°. Pt-Salz, rotgelbe, in W. wl. Nadeln, F. 247°. — Auch das *Aminobenzylmethylcarbinol*,  $C_6H_5 \cdot CH(NH_2) \cdot CHO \cdot CH_3$ , lieferte bei der Einw. von  $CH_3J$  neben etwas *Dimethylaminobenzylcarbinol* — Hydrojodid, farblose Prismen, F. 220—221° — im wesentlichen nur quaternäres Jodid. — Die Einw. von Methylamin auf  $\alpha$ -Bromäthylphenylketon verläuft am besten — freilich mit noch unbefriedigender Ausbeute —, wenn dieselbe in absol.-alkoh. Lsg. vor sich geht. *Methylaminopropiophenonchlorhydrat*,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(NHCH_3) \cdot CH_3 \cdot HCl$ , farblose, warzenförmige Krystalle aus absol. A. und Aceton, F. 179°.  $(C_{10}H_{15}ON \cdot HCl)_2PtCl_4$ , rote, warzenförmige Krystalle, F. 187° unter Aufschäumen.  $C_{10}H_{15}ON \cdot HCl \cdot AuCl_3$ , Nadeln, F. 120°. — *Methylaminoäthylphenylcarbinol*,  $C_6H_5 \cdot CHO \cdot CH(NHCH_3) \cdot CH_3$ , durch Reduktion des vorhergehenden Chlorhydrats mit 5%ig. Na-Amalgam in wss., HCl-haltiger Lsg. bei einer 5° nicht übersteigenden Temp., feine Nadeln von schwachem, angenehmem, an Pseudoephedrin erinnerndem Geruch, F. 114—115°.  $C_{10}H_{15}ON \cdot HCl$ , feine Nadeln, F. 180 bis 181°, ll. in W. u. A., unl. in Ä. und Aceton.  $C_{10}H_{15}ON \cdot HCl \cdot AuCl_3$ , Krystalle, swl. in W., erweichen bei 120°, schm. bei 126°.  $(C_{10}H_{15}ON \cdot HCl)_2PtCl_4$ , rote, warzenförmige Krystalle, F. 190—191°, in W. wesentlich leichter l. als das Aurat. — Die Base und ihre Derivate zeigen, abgesehen von dem fehlenden Drehungsvermögen, große Ähnlichkeit mit dem Pseudoephedrin. Ob in derselben das *i*-Pseudoephedrin vorliegt, sollen weitere Unterss. mit mehr Material feststellen. (Arch. der Pharm. 253. 62—91. 11/2. u. 22/5. Marburg. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

## Physiologische Chemie.

H. C. Sherman und A. W. Thomas, *Studien über Amylasen*. Teil VIII. *Der Einfluß gewisser Säuren und Salze auf die Aktivität der Malzamylyase*. (Teil VII. Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 1790; C. 1914. I. 270.) Die Wrkkg. von Eg., Propionsäure, HCl, HNO<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, sowie den Chloriden, Nitraten, Sulfaten und primären Phosphaten des Na und K sind unter besonderer Berücksichtigung der Konzentrationsbestst. untersucht, die die *Optimumaktivität* der Malzamylyase begünstigen. Frühere Unterss. ergaben, daß das Messen der amyloklastischen Wrkkg. (Teil VI. Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 1784; C. 1914. I. 269) bestimmt durch die Bedingungen, unter denen der Jodstärkeendpunkt eintritt, mit gereinigter *Malzamylyase* zu Resultaten führt, die von weniger Wert sind, wie das Messen der sog. „zuckerbildenden Kraft“. Besondere Aufmerksamkeit ist der Reinigung der Amylyasepräparate, der Stärke, den aktivierenden Reagenzien, sowie dem verwendeten W. erwiesen. Da im Falle der *Amylyase* aus der *Bauchspeicheldrüse* das völlige Fehlen eines Elektrolyten keine völlige Inaktivierung des Enzyms hervorgerufen hat, folgt, daß die mit gereinigten Materialien bei Abwesenheit von Elektrolyten erhaltenen Resultate als abnormal niedrige anzusprechen sind. Die gesamten oben angeführten Elektrolyte vergrößern die Aktivität der *Malzamylyase*. Die beobachteten Aktivitäten bei Zugabe der am meisten begünstigend wirkenden Menge des Elektrolyten liegen zwischen der zwei- bis dreifachen Aktivität, gegenüber der Aktivität ohne Elektrolytzugabe, in der Hauptsache hängt dieselbe von der Reinheit des Enzympräparates, sowie der verwendeten Stärke ab. Aus den Verss. folgt ferner, daß die SS. einen größeren aktivierenden Einfluß ausüben als die neutralen Salze, die sauren Alkaliphosphate sind den SS. gleichwertig. Bei den Vergleichsverss. ist

die Wasserstoffionenkonzentration der verwendeten Elektrolyten als Grundlage zu nehmen. Die verwendeten SS. u. sauren Alkaliphosphate wirken bei gleicher Konzentration gleich begünstigend. Die Optimum-Wasserstoffionenkonzentration mittels der elektrometrischen Methode bestimmt und ausgedrückt durch SÖRRENSSENS Exponenten liegt zwischen den Grenzen  $p_{H^+}$  4,2—4,6 (Compt. rend. des Travaux du Lab. de Carlsberg 8. Ire Livraison: Biochem. Ztschr. 21. 131; 22. 352; C. 1909. II. 1577; 1910. I. 752. 1624). Zusätze von SS. über die Optimumkonzentration wirken verringernd auf die Enzymaktivität. Eg. und Propionsäure, in zehnfacher Menge zugesetzt, verringern die Aktivität um die Hälfte, HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und HNO<sub>3</sub> verringern die Aktivität bei Zusatz von der 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub>-fachen Menge um etwas mehr als die Hälfte, bei Zusatz der 5—8fachen Menge wird die Aktivität fast völlig zerstört. Bei der Best. der diastatischen Kraft von Malzpräparaten werden saure Phosphate am besten verwendet. Stets, ob das aktivierende Reagens eine S. oder ein Salz ist, erreicht die amyloklastische Kraft, gemessen durch die WOHLGEMUTHSCHE Methode, ein Optimum bei einer Konzentration des aktivierenden Reagenses, die weit unterhalb derjenigen liegt, die die günstigste „zuckerbildende“ Wrkg. ergibt. Die Konzentrationen, welche das Optimum der „zuckerbildenden“ Aktivität ergeben, liegen so weit über dem Optimum der amyloklastischen Wrkg. (WOHLGEMUTHSCHE Methode), daß ein ausgesprochen aufhebender Einfluß zu konstatieren ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 623—43. März (2/1.). Columbia Univ., New York, Lab. of Food Chem.)

STEINHORST.

H. C. Sherman und M. D. Schlesinger, *Studien über Amylasen*. Teil IX. *Weitere Untersuchungen über die Reinigung von Malzamylyase*. (Teil VIII. siehe vorstehendes Referat.) Vf. verwenden folgende Reinigungsmethode von *Malzamylyase*: unter Verwendung von Malzextrakten. Ein Malzextrakt der D. 1,27, der 7% A. als Konservierungsmittel enthält, ist im Vakuum bis zu einer D. von 1,39 eingeeengt. Der Extrakt enthält noch 4% A. und bildet die 23fache Maltosemenge in 30 Minuten aus einer überschüssigen 3%ig. Arrowrootstärkepaste bei 37,5°. Ein Liter des konzentrierten Malzextraktes wird in 20 gleiche Teile geteilt und dieselben in 500 cem fassende Kollodiumsäcke gegeben. Die zwanzig Säcke werden in ein eisgekühltes, 30 Liter fassendes Gefäß gehängt und bei 5—10° 24 Stunden dialysiert, durch zuströmendes W. (800 cem per Minute) wird die Dialysierfl. erneuert. Die Säcke enthalten einen unl. Nd. ohne diastatische Kraft, sowie eine klare Lsg. Durch Dekantieren eventuell durch Zentrifugieren erhält man eine Trennung. Die Lsg. wird mit 45 g krystallisierten Ammoniumsulfat auf 100 cem Fl. im Eisbade versetzt, mittels Zentrifugierens wird vom gebildeten Nd. getrennt, der Nd. in 500—600 cem W. gelöst und in vier 500 cem Kallodium gegeben und wie oben angegeben nochmals 24 Stdn. dialysiert, es wird vom Nd. durch Dekantieren getrennt und mit dem gleichen Vol. k. abs. A. bei Tempp. unter 15° versetzt, durch Zentrifugieren wird vom Nd. getrennt. Zu der Lsg. wird so viel A. gegeben, daß die Fl. 65% ig ist, nun wird wieder zentrifugiert und im Uhrglas über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> im Exsikkator im Dunkeln bei Tempp. unter 15° getrocknet. Die erhaltenen Präparate besitzen diastatische Kräfte von 760—1570 (neue Skala), was 1200—2350 der LINTNERSCHEN Skala entspricht. Die am stärksten aktiven Präparate enthalten 15,1—15,3% N in der trockenen aschefreien Substanz, der N-Gehalt ist etwas niedriger als der von OSBORNE (Journ. Americ. Chem. Soc. 17. 587; 18. 536) angegebene. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 643—48. März. (25/1.). Columbia Univ. New York. Lab. of Food Chem.)

STEINHORST.

Otto H. K. Begemann, *Beiträge zur Kenntnis pflanzlicher Oxydationsfermente*. Vf. prüfte eine Reihe noch nicht untersuchter Pflanzen u. Pflanzenteile auf Oxyda-

tionsfermente (über die Methodik vgl. Original) u. hat letztere stets gefunden. Die Annahme einer ubiquitären Verbreitung der Oxydationsfermente scheint berechtigt. „Katalase“ und „Peroxydase“ sind gleich stark verbreitet, außer bei den vom Vf. untersuchten Pilzen, wo die Katalase auf Kosten der fast oder gänzlich fehlenden Peroxydasewrkg. abnorm hervortritt. Reduktase- und Oxydaserk. wurde weniger häufig erhalten und in geringerem Maße. Der Sitz des physiologischen Ferments ist hauptsächlich das Mesophyll und sonstiges Parenchymgewebe. Der Ort der unphysiologischen Katalase ist überall da, wo einerseits  $H_2O_2$ , andererseits Oxygenase hineingelangen kann, d. h. in den Gefäßen, Tracheiden, auch Interzellularen. Gleich der Katalase hat man überall durch Peroxydaserk., wo  $H_2O_2$  hingelangen und mit vorhandener Oxygenase reagieren kann. — Die Epidermis u. ihre Organe besitzen keine Oxydationsfermente; das Oxydationsferment ist nicht an das Chlorophyll gebunden. Vieles spricht für die Annahme, daß „Katalase-“ und „Peroxydasewrkg.“ nur verschiedene Äußerungen des nämlichen Prinzipes, die Fermente also identisch sind. Bezüglich zahlreicher Einzelheiten und theoretischer Erörterungen vgl. Original. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 161. 45—232. 27/4. Bern. Inst. f. physikal.-chem. Biologie d. Univ.) RONA.

K. George Falk, *Studien über Enzymwirkungen*. Teil XIII. *Die Sojabohnenlipase*. (Teil XII. Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 1271; C. 1915. I. 127.) Die lipolytischen Eigenschaften der *Sojabohne* sind nach den Methoden untersucht, die bei gleichen Studien mit Ricinussamen und dem Inhalt des Zwölffingerdarms verwendet wurden. Ein Vergleich der Eigenschaften dieser hydrolytischen Enzyme ergab die nachstehenden Resultate: Die *Sojabohne* enthält eine Lipase aktiv gegen Triacetin (und vermutlich auch gegen Fette), etwas l. in W., mit einer Höchstlöslichkeit in 1,5 n. NaCl-Lsgg. Ricinussamen enthalten eine Esterease, die in W. l. ist, und eine in W. unl. Lipase, die in NaCl-Lsgg. l. ist, und eine Höchstlöslichkeit bei einer Konzentration von 1,5 n. Der Zwölffingerdarminhalt enthält eine Esterease und eine Lipase, die erstere herrscht in dem Darmsaft vor, die letztere in dem Saft der Bauchspeicheldrüse, sowie in der Galle. Bemerkenswerte Ähnlichkeiten in bezug auf die Wrkg. neutraler Salze, sowie von Alkoholen ergeben sich bei den Lipasen verschiedener Quellen. Die Einw. von Wärme, sowie die Wrkg. des Trocknens auf die *Sojabohnenlipase* ist ähnlich der Wrkgg. auf die *Ricinussamenlipase*, sowie Esterease. Die Analyse der *Sojabohnenlipasepräparate* zeigen im Vergleich mit denen der *Ricinussamenlipasepräparate* keine merklichen Unterschiede. (Journ. Amer. Chem. Soc. 37. 649—53. März [7/1.] New York, ROOSEVELT Hospital. HARRIMAN Research Lab.) STEINHORST.

Otto Krummacher, *Über die spezifische Wärme des Muskeleiweißes und ihre Bedeutung für die Verbrennungswärme*. Die spezifische Wärme ausgewaschener, auf dem Wasserbade, bezw. im Vakuum getrockneter Muskelsubstanz beträgt 0,265, die der fettfreien Substanz 0,257. Die Verbrennungswärme von 100 g Eiweiß nimmt für 1° Temperatursteigerung um 42,8 cal. ab. (Ztschr. f. Biologie 65. 355—64. 14/4. 1915. [26/12. 1914.] München. Physiol. Inst. d. tierärztl. Hochschule.) RONA.

A. Strickrodt, *Ergebnisse der Forschungen über Harnbestandteile im Jahre 1914*. Vf. berichtet über die Neuerungen auf dem Gebiete der Harnuntersuchung. Es werden nicht nur die pathologisch im Harn auftretenden, sondern auch die normalerweise im Harn enthaltenen Körper berücksichtigt, soweit neue Angaben über ihre Untersuchungsmethoden vorliegen. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 25. 108—25. [29/12. 1914.] Leipzig.) DÜSTERBEHN.

**John Albert Marshall**, *Die Neutralisationsfähigkeit des Speichels in seinen Beziehungen zur Zahncaries*. Bestimmt man die Neutralisationsfähigkeit des aktivierten Speichels und des normalen Speichels, so ergibt das Verhältnis des letzteren zum ersteren einen „Speichelfaktor“ (salivary factor), dessen Größe eine Angabe über die Immunität gegenüber Caries erlaubt oder über das Gegenteil. Bei Personen, die entweder völlig oder für die Gegenwart immun gegen Caries sind, beträgt dieser Faktor 43 bis 80%, während bei Personen mit cariösen Zähnen er 80 bis 132% beträgt. (Amer. Journ. Physiol. 36. 260—79. 1/2. 1915. [2/12. 1914.] University of California.)

FRANCK.

**H. M. English und C. G. Mac Arthur**, *Über die Enzyme des Zentralnervensystems*. Das Gehirn enthält eine Lipase, Erepsin, eine Amylase, eine Katalase, Enzyme, die Arbutin und Salol zerlegen, und wahrscheinlich ein pepsin- oder trypsinähnliches Enzym oder beide. Die Lipase und die Proteasen werden am besten mit W. oder mit Gemischen von Glycerin und W. extrahiert. Extrakte des entweder durch Gefrieren oder mittels eines Luftstromes getrockneten Gewebes geben Extrakte von stärkerer Aktivität als die Extrakte des frischen Gewebes. Die höchste Aktivität ergeben Gewebeeextrakte nach der Behandlung des Gewebes und Bzl. zur Entfernung der Lipoide. Triacetin und Monoacetin sind die besten Substanzen zur Unters. der Lipasewrkg. Auf Lecithin und Cephalin wirkt dieselbe ebenfalls ein. Der Aktivitätsbetrag der Lipase, wie es für andere Enzyme gezeigt ist, wird direkt vergrößert durch den Betrag an Enzym, den Betrag an Substanz und die Einwirkungsdauer des Enzyms. Der Aktivitätsbetrag der Lipase wird durch die Anwesenheit von Natriumglykokollat, Saponin, sowie einem Gemisch von mono- und dibasischem Natriumphosphat vergrößert. Die Lipase wirkt am besten in schwach saurem Medium, das Erepsin in schwach alkal. Medium. Im allgemeinen sind die grauen Bestandteile wirksamer als die weißen. Höhere Aktivität ergeben die Extrakte des Großhirns, des Kleinhirns und den mittleren Teilen des Gehirns, geringere Aktivität die Extrakte des Markes, sowie des Corpus callosum. Menschliche Gehirne, sowie die der Rinder, Schafe und Hunde enthalten alle den gleichen Betrag an Lipase. Negative Resultate sind erhalten für die Anwesenheit von Peroxydase, Oxydase, Reductase, Guanase, Urease und Rennin. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 653—64. März. (I. Urbana, Univ. of Illinois, Biochem. Lab.)

STEINHORST.

**A. Bach**, *Über die Natur der oxydierenden und reduzierenden Fermente*. GERTRUD WOLKER hat die Theorie aufgestellt (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 1024; C. 1914. I. 1024), daß die verschiedenartigen Fermentwrkgg. der Oxydase, Peroxydase, Katalase und Perhydridase alle einer u. derselben Substanz, und zwar einem Aldehyd, zuzuschreiben seien, u. daß die Verschiedenartigkeit der Wrkg. lediglich durch die Verschiedenartigkeit der jeweiligen Reaktionsbedingungen zustande komme. Diese sehr verlockende und theoretisch gut begründete Hypothese wird vom Vf. einer experimentellen Nachprüfung unterzogen.

Zunächst wurden reinste und sehr wirksame Präparate von Peroxydase und Katalase auf etwaige Aldehydnatur untersucht und festgestellt, daß beide sicher keine Aldehyde sind; dasselbe gilt für Oxydase u. die Perhydridase. Weiterhin wird gezeigt, daß Peroxydase und Katalase nicht identisch sind. Bei Anwendung reiner Präparate gelingt es unter keinen Umständen, die Wrkg. des einen Fermentes durch das andere zu erzielen; besonders auch dann nicht, wenn man, um die Wirkungsbedingungen gleich zu machen, dem einen Ferment die inaktivierte Lsg. des anderen hinzusetzt.

Ebensowenig ist die Peroxydase identisch mit der Oxygenase oder der Per-

hydridase, wie durch geeignete Verss. mit Sicherheit festgestellt wurde. Peroxydase, Katalase, Oxygenase u. Perhydridase sind also scharf voneinander zu trennen, und die Hypothese eines einzigen, aldehydartigen Fermentes, das alle diese Wrkgg., je nach den Reaktionsbedingungen, ausüben soll, widerspricht den Tatsachen. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève 39. 59—71. 15/1. 1915. [Dezember 1914.] Genf.)

RIESSER.

**P. v. Grützner** (mit **K. Zeller**), *Über die Verdauungskraft des reinen Pepsins*. Die Verss. zeigen, daß das PEKELHARINGSche Pepsin 20—30 mal so gut verdaute wie der betreffende Magenschleimhautextrakt des Schweines. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 161. 1—4. 27/4. Tübingen.)

RONA.

**Max Morse**, *Autolyse und Involution*. Vf. untersuchte den Prozeß der Involution bei Froschlarven mit besonderer Berücksichtigung der Autolyse der atrophierenden Gewebe, die die Ursache der Zurückbildung sein könnte. Ein experimenteller Beweis für diese Auffassung konnte nicht erbracht werden. (Amer. Journ. Physiol. 36. 145—52. 1/1. 1915. [4/11. 1914.] University of Wisconsin, Madison.)

FRANCK.

**Edward C. Schneider** und **Leon C. Havens**, *Veränderungen im Blute nach Muskelätigkeit und während des Trainierens*. Der unmittelbare Einfluß der körperlichen Übung auf das Blut der peripheren Bahnen bestand in einer Konzentrierung, bei dem der Prozentgehalt der Steigerung folgendermaßen variierte: Hämoglobin um 3,5—10,9%, Erythrocyten um 3,2—22,8%, u. Leukocyten um 13,8—130,2. Das spezifische Gewicht stieg proportional den roten Blutkörperchen. Innerhalb weniger Minuten nach Abschluß der Körperübung wird das Blut dünner und zeigt ein unternormales spezifisches Gewicht, sowie einen unternormalen Gehalt an Hämoglobin und Erythrocyten. Am Ende der Übung zeigte der Gehalt an Leukocyten keine Veränderung, aber sehr bald stiegen die Polymorphonucleären um 9—45%, während der Totalgehalt der mononucleären Elemente um 14—55% sank. Die Zahl der Plättchen blieb zunächst unverändert, dann aber folgte eine Periode des Abfalls um 17—30%, worauf sie wieder um 17—25% über normal stiegen. Über weitere Einzelheiten und Resultate ist das Original einzusehen. (Amer. Journ. Physiol. 36. 239—59. 1/2. 1915. [1/12. 1914.] Colorado College, Colorado Springs.)

FRANCK.

**Katherine R. Drinker** und **Cecil K. Drinker**, *Faktoren, die die Koagulationszeit des Blutes beeinflussen*. II. *Der Einfluß schneller progressiver Hämorrhagie auf die Koagulationsfaktoren*. Rapide progressive Hämorrhagie verursacht eine progressive Abnahme der Koagulationszeit. Der Antithrombingehalt nimmt zu, wenn die Koagulationszeit abnimmt, und bleibt bei unveränderter Koagulationszeit praktisch konstant. Prothrombin steigt zuerst leicht an und fällt dann wieder etwas. Das Fibrinogen, bestimmt durch Hitzekoagulation, nimmt mit fortschreitender Hämorrhagie ab. (Amer. Journ. Physiol. 36. 305—24. 1/2. 1915. [16/12. 1914.] Boston.)

FRANCK.

**Gh. Dumitrescu**, *Betrachtungen über den kolloidalen Stickstoff im normalen und pathologischen Harn*. Zur Best. des kolloidalen N im Harn wählte Vf. die Methode von SEMIONOW mit einigen Abänderungen. In dem frischen, mit etwas Thymol versetzten Harn von 24 Stdn. bestimmt man zunächst den Gesamt-N, hierauf den kolloidalen N wie folgt. 50 cem dieses Harns, welcher vom etwa vorhandenen Eiweiß zuvor befreit worden ist, versetzt man mit gesättigter ZnCl<sub>2</sub>-Lsg., filtriert nach 24 Stdn. auf einem möglichst kleinen, aschefreien Filter ab und wäscht den Nd. auf dem Filter durch gesättigte ZnCl<sub>2</sub>-Lsg. sorgfältig aus, bis das Filtrat harnstofffrei ist. Hierauf bringt man Filter samt Nd. in einen weithalsigen Kolben,

zerstört die organische Substanz in üblicher Weise, neutralisiert mit NaOH in Ggw. von Phenolphthalein und bestimmt den N durch Hypobromit. Nach dieser Methode fand Vf., daß das Verhältnis von N·C. : N·T. (kolloidaler N : Gesamt-N) bei Fleischkost bis zu 2,57 steigen kann, während es bei gemischter Kost, noch mehr bei reiner Milch und Pflanzenkost abnimmt. Bei Krebskranken steigt die Verhältniszahl im allgemeinen mit der Schwere der Krankheit, ebenso bei den Diabetikern, jedoch ist hier die Glucose ohne gleichzeitige Acidose ohne Einfluß auf die Zahl. Auch Erkrankungen der Leber u. Nieren beeinflussen die Verhältniszahl, nicht aber eitriges Harn. (Bulet. Societ. de Ştiinţe din Bucureşti 17. 13—22. Jan.—März.)  
DÜSTERBEHN.

**Helen I. Mattill und H. A. Mattill**, *Einige Beeinflussungen des Stoffwechsels durch Bäder im Großen Salz-See*. Zwei Personen erhielten eine gleichförmige Diät mit 14,6, resp. 12,6 g N täglich während 17 Tagen. Eine Vorperiode von 5 Tagen wurde gefolgt von zwei Badeperioden von je 4 Tagen, getrennt durch zwei Nichtbadetage. Das Salzwasser enthielt 19,2% feste Bestandteile mit 93% Chloriden (als NaCl berechnet). Der 24%ige Harn wurde auf Gesamt-N, Kreatinin, Harnsäure und Chloride untersucht. Während der Badeperiode stieg die totale N-Ausscheidung um 7, resp. 5%. Die Ausscheidung der Chloride stieg gleichfalls um 21%, resp. 27% gegenüber den Vor- und Nachperioden. Die anderen Bestandteile des Harns zeigten geringe Schwankungen. Die Aufnahme von Chloriden durch die Haut wird erörtert. (Amer. Journ. Physiol. 36. 488—99. 2/3. [11/1.] University of Utah.)  
FRANCK.

**Lewis H. Weed und Harvey Cushing**, *Untersuchungen über die Cerebrospinalflüssigkeit. VIII. Einfluß von Pituitrinextrakten auf die Sekretion derselben* (Choroidorrhoea). (Teil I bis VII Journ. Med. Research 1914. 31. 1—176.) Extrakte des Hinterlappens der Hypophyse vermehren bei der intravenösen Injektion das Ausscheidungsverhältnis der Cerebrospinalflüssigkeit durch Reizung der Sekretionsfähigkeit der choroidalen Plexus. (Amer. Journ. Physiol. 36. 77—103. 1/1. 1915. [5/10. 1914.] HARVARD Medical School. Boston.)  
FRANCK.

**G. G. Fawcett, John Rogers, Jessi M. Rahe und S. P. Beebe**, *Der Einfluß der Thyroideaextrakte auf den Blutdruck*. Die Eiweißkörper des Extrakts wurden fraktioniert ausgefällt (Einzelheiten im Original), und es fand sich Jod in allen Fraktionen des Extrakts. Die koagulierbaren Fraktionen, die am meisten Jod enthalten, hatten keinen oder nur geringen depressiven Effekt, selbst in enorm hohen Dosen. Der „Rückstand“ nach Entfernung der koagulierbaren Anteile enthielt weniger Jod als die ersteren Anteile. Sein depressorischer Effekt steht in keiner Beziehung zum totalen Jodgehalt der Drüse, aus der es stammt. Die herabsetzende Wrkg. zeigt sich nur bei intravenöser, nicht nach subcutaner Injektion. Tachykardie wird nicht regelmäßig durch die Depressorsubstanz hervorgerufen, obwohl sehr große Dosen selbst bei niedrigstem Blutdruck den Puls beschleunigen. Blutdruck und Herzschlag kehren gleichzeitig zur Norm zurück. Der wirksame Teil des „Rückstandes“ wird durch bas. Bleiacetat nicht gefällt, es wird weder durch Kochen, noch durch ein Berkefeldfilter verändert und ist alkohollöslich. Eine Immunität gegen die herabsetzende Wrkg. des „Rückstandes“ trat während der Versuchsdauer nicht ein. (Amer. Journ. Physiol. 36. 113—25. 1/1. 1915. [24/10. 1914.] Cornell University Medical College. New York.)  
FRANCK.

**William Salant und Sely Hecht**, *Der Einfluß der Oxalate, Citrate und Tartrate auf das isolierte Herz*. (Vgl. C. 1915. I. 847.) Aus den Verss. der Vf.

geht hervor, daß Natriumtartrat weniger wirksam als Citrat oder Oxalat ist. Äquimolekulare Lsgg. der letzteren Salze, während gleich langer Zeit durch das Herz durchblutet, zeigen eine größere Giftigkeit des Natriumcitrats gegenüber dem Oxalat. Die Wirksamkeit wechselt mit der Durchströmungszeit, je länger das Herz durchströmt wird, umso größer der toxische Effekt. Die Resultate der Vff. stützen die Theorie der Calciumausfällung nicht, denn der Einfluß war unabhängig von der Löslichkeit der Ca-Verbindungen. Der Einfluß beruht wahrscheinlich auf extracellularen Veränderungen. (Amer. Journ. Physiol. 36. 126—44. 1/1. 1915. [4/11. 1914.] Bureau of Chemistry.) FRANCK.

Sutherland Simpson und R. L. Hill, *Der Einfluß wiederholter Injektionen von Pituitrin auf die Milchsekretion*. Die intravenöse, intramusculäre oder subcutane Darreichung von Pituitrinextrakten an ein säugendes Tier führt zu einer merklichen Vermehrung der Milchsekretion und ebenso zu einer solchen des Fettgehaltes. Bei der Ziege scheint bei Ausdehnung der Injektionen mit Zwischenräumen über mehrere Monate eine Immunität der Milchdrüsen einzutreten, sowohl in bezug auf die Menge der Milch wie auf ihren Fettgehalt. (Amer. Journ. Physiol. 36. 347—51. 1/2. [2/1.] CORNELL University. Ithaka. N. Y.) FRANCK.

Helene Nothmann-Zuckermandl, *Beiträge zur Physiologie der Stoffaufnahme in die lebende Pflanzenzelle. III. Über den Einfluß von Neutralsalzen und einigen Nichtelektrolyten auf die Giftwirkung von Alkoholen auf Pflanzenzellen*. (II. Mitt. vgl. KREHAN, Intern. Ztschr. f. Biol. 1. 189; C. 1914. II. 1164.) Die durch Alkohol bewirkte Exosmose aus Pflanzenzellen wird durch Zusatz von verschiedenen Neutralsalzen begünstigt. Diese Verstärkung der Alkoholwrkg. zu beiden Salzen der zweiwertigen Kationen Ca u. Mg ist größer als bei den einwertigen  $\text{NH}_4$ , K, Na. Für die Anionen ergab sich die Reihe  $\text{SO}_4 > \text{NO}_3 > \text{Cl}$  im Einklang mit den bekannten lyotropen Eigenschaften. Die durch die reinen Salzlgg. verursachten Störungen zeigten ähnliche Beziehungen. Es trat besonders die größere Giftigkeit der zweiwertigen Kationen deutlich hervor. Man kann daher annehmen, daß es sich nicht um eine Löslichkeitsbeeinflussung des Alkohols durch die Salze handelt, sondern daß eine Addition der dem Salz eigentümlichen Wrkg. zu der des betreffenden Alkohols vorliegt. Dies lies sich experimentell durch subtoxische Konzentrationen der Salze in Vereinigung mit dem Alkohol nachweisen. Die weiteren Ergebnisse über die VAN'T HOFFsche Salzlgg. in Kombination mit den Alkoholen, sowie die Versuchsergebnisse der Nichtelektrolyte müssen im Original nachgelesen werden. (Intern. Ztschr. f. Biol. 2. 19—41. 23/2. 1915. [23/11. 1914.] Pflanzenphysiolog. Inst. Deutsche Univ. Prag.) FRANCK.

William Salant und E. K. Nelson, *Die Giftigkeit des Öls von Chenopodium*. Das Chenopodiumöl ruft bei Katzen und Hunden zuerst Depressionssymptome der höheren Nervenzentren und dann Konvulsionen hervor. Das Kaninchen verhält sich gleich oder zeigt manchmal nur das eine oder das andere Symptom. Die Widerstandsfähigkeit gegen Chenopodium ist bei Hunden, Kaninchen, Meer-schweinchen ungefähr die gleiche. Giftiger erscheint die Droge für die Katze. Die tödliche Dosis ist bei oraler Darreichung doppelt so groß wie bei subcutaner Injektion. Askaridol ist über 30% toxischer als Chenopodium. Hunger setzt die Toleranz für das Chenopodium herab, Fett- u. Kohlenhydratdiät setzt sie herauf. Einige Tiere zeigten cumulierende Wrkg. von Askaridol u. Chenopodium. (Amer. Journ. Physiol. 36. 440—63. 1/3. [1/2.] U. S. Department of Agriculture.) FRANCK.

Charles H. Frazier und Max Minor Peet, *Die Wirkung von Drüsenextrakten auf die Sekretion der Cerebrospinalflüssigkeit*. Extrakte von Pankreas, Milz, Nieren,

Leber, Ovarien und Testes haben keinen Einfluß auf die Ausscheidung des choroidalen Plexus. Die scheinbare Steigerung hat eine mechanische, nicht eine sekretorische Ursache. Der arterielle Blutdruck fällt und steigert den Druck in den Schädelvenen, so daß die vorgebildete Fl. ausgeschieden wird. Hirnextrakt ruft eine Sekretionsvermehrung unabhängig vom Blutdruck hervor. Allein der Thyroidextrakt, frisch hergestellt oder aus käuflichen Präparaten, hat einen spezifisch hemmenden Einfluß auf die Sekretionstätigkeit des choroiden Plexus, unabhängig von Blutdruckschwankungen. (Amer. Journ. Physiol. 36. 464—87. 1/3. [4/2.] University of Pennsylvania.)  
FRANCK.

Arthur Joel, *Über die Einwirkung einiger indifferenten Narkotica auf die Permeabilität roter Blutkörperchen.* Vf. faßt die Ergebnisse seiner Unterss. in den folgenden Sätzen zusammen. 1. Die indifferenten Narkotica bewirken an roten Blutkörperchen in genügend kleinen Konzentrationen eine Hemmung der durch andere Substanzen hervorgerufenen künstlichen Permeabilitätssteigerung, wirken also hämolysehemmend. 2. In höheren Konzentrationen wirken die indifferenten Narkotica selbst hämolytisch. 3. Die Bedeutung der Oberflächenspannung und inneren Reibung der Narkotica für die Narkose wird beobachtet. 4. Die Wirkg. kleiner Mengen von Narkoticis auf die Permeabilität erweisen sich als reversibel. 5. Es wird der Vers. gemacht, die gefundenen Resultate mit den hierher gehörigen Modellstudien und den üblichen Anschauungen vom Aufbau der Zelle zu vereinbaren. 6. Die an roten Blutkörperchen gefundenen Resultate werden, gestützt auf Verss. an Muskelzellen, verallgemeinert und auf den Zusammenhang zwischen Narkose, Erregung u. Ionenpermeabilität lebender Zellen überhaupt übertragen. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 161. 5—44. 27/4. Kiel. Physiol. Inst. d. Univ.)  
RONA.

## Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

M. P. Neumann, *Über die Verwendung der Kartoffel bei der Brotbereitung.* Vf. erörtert die Bedeutung des gesetzlich vorgeschriebenen Kartoffelzusatzes zum Brot für die Technik der Brotbereitung und die Aufgaben, welche aus dieser gesetzlichen Bestimmung dem Nahrungsmittelchemiker erwachsen. Erwähnt sei, daß es HERTER in dem Institut des Vfs. gelungen ist, durch Kombination verschiedener Farbstoffe die einzelnen Stärkearten und, was noch mehr heißen will, auch einzelne Kartoffelformen in Brot und Mehl verhältnismäßig sicher zu erkennen. Das von HERTER als „Schwarz-Weiß-Rot“ bezeichnete Reagens färbt in richtiger Anwendung die Roggenstärke grauschwarz, die verkleisterte Kartoffelstärke rot, während die unverkleisterte Kartoffelstärke ungefärbt bleibt. Auf dem Objektträger wird in einem kleinen Tropfen des Farbgemisches ein winziges Stück der zu untersuchenden Probe aufgeweicht, mit der Nadel zerdrückt und mit dem Deckgläschen bedeckt. Durch Hin- und Herschieben des Deckgläschens bei gelindem Drücken auf dasselbe wird die Probe so lange verrieben, bis die Stärkekörner vollkommen isoliert und gleichmäßig verteilt sind. Bei richtiger Höhe der Farbschicht die man durch Fortnehmen oder Hinzufügen des Reagens beliebig verändern kann, sind die obigen Färbungen zu beobachten. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 25. 131—41. [11/2\*.] Berlin.)  
DÜSTERBEHN.

Bodinus, *Ausnutzung der Kartoffel.* Vf. weist auf den Verlust an Substanz hin, der entsteht, wenn man die Kartoffeln vor dem Kochen schält. Es gehen mindestens 2% verloren. Außerdem gehen beim Kochen der geschälten Kartoffeln mit W. unter Zusatz von Kochsalz rund 1,25% an Stärke u. 10% an Nährsalzen

in das W. über. Wird dem Kochwasser kein Kochsalz zugesetzt, so steigt der Verlust an Nährsalz bis zu 33%. (Pharmaz. Ztg. 60. 188. 20/3.) DÜSTERBEHN.

A. Reinsch, *Bericht des chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Altona für das Jahr 1914.* (Vgl. Vf., Sep.; C. 1914. I. 1600.) Alkohol in fester Form bestand aus einer mit Arrakaroma parfümierten Gallerte aus Gelatine, Zucker u. a. Künstliche Brauselimonaden waren nicht als solche gekennzeichnet. Von 6 Proben Essigessenz (mit 60–80% Essigsäure) enthielten 5 zwischen 0,1 u. 0,6% Ameisensäure, die als technische Verunreinigung angesprochen wurden. In Speiseessig war keine Ameisensäure nachzuweisen. Ein Weinessig bestand aus Essigsprit und Apfelwein. Eigelbpulver war ein Kunsterzeugnis aus gelb gefärbtem Maismehl und  $\text{NaHCO}_3$ . Bei Schweineschmalz wurden als höchster Wassergehalt 3,8% gefunden; ein Kunstspeisefett enthielt 27,7% W. Ein Talg erwies sich als gehärteter Waltran. Bei Wurst wurde bis 5,2% Kartoffelmehl, sowie Färbung der Wursthaut nachgewiesen. 81 von 214 Proben Hackfleisch enthielten Hacksalze, darunter in einigen Fällen Sulfite. Bei Kakao wurden als niedrigster Fettgehalt 7,9, als höchster 26,0% gefunden. Einige Proben von Mehl und Müllereierzeugnissen waren verdorben infolge Anwesenheit von Milben und Mottentrottel. Die Beanstandungszahl von Milch und Molkereierzeugnissen war etwa dieselbe wie im Vorjahre. Als höchster Wassergehalt wurden bei Butter 21,56% festgestellt; nur 3 Proben von 400 waren wegen zu hohen Wassergehaltes zu beanstanden. Von 34 Proben Margarine enthielten 12 mehr als 16% W. Bei Prüfung von Mineralwasserapp. wurden als höchster Cu-Gehalt 9,7, als höchster Pb-Gehalt 1,2 mg in 1 l W. gefunden. Eine Probe Olivenöl bestand aus Sesamöl u. Erdnußöl. Zwei Proben Zucker enthielten 1,3, bezw. 9,0% Reisgrieß. Das Leitungswasser enthielt im Jahre 1914 in 1 l mg (12 Analysen, in jedem Monat eine): Gesamttrückstand 316,0–601,2, Glühverlust 39,5–143,2, Chlor 63,9–187,6,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  30,5–73,8,  $\text{HNO}_3$  vorhanden, zum Teil Spuren,  $\text{HNO}_2$  0,  $\text{SiO}_2$  2,0–9,2,  $\text{NH}_3$  0, CaO 55,0–86,6, MgO 15,8–34,5, Verbrauch an  $\text{KMnO}_4$ , mg auf 1 l 19,4–30,0, Härte nach WARTHA 7,9–13,7 (11 Bestst.), Keimzahl im Jahresmittel sämtlicher Filter 7,8 in 1 ccm W. (Sep. vom Vf. 16 SS. Mai.) RÜHLE.

## Medizinische Chemie.

J. Hekman, *Eine neue serologische Untersuchungsmethode, zum ersten Male auf Tuberkulose angewandt.* Im menschlichen Blutserum ist eine Substanz enthalten, die gefärbtes Pferdefibrin in beträchtlichem Umfang umzuwandeln imstande ist. Mit Eosin gefärbtes Hühnerweiß läßt sich, ebenso wie Lungen- oder Nierengewebe (vom Menschen oder Kaninchen), ebenfalls durch menschliches Serum umwandeln. Durch Zusatz von anderen ungefärbten Eiweißsubstanzen, wie Tuberkulin, Hühnerweiß, Nierengewebe, läßt sich die Umwandlung von gefärbtem Pferdefibrin völlig hintanhaltend. Da Tuberkulin der Umwandlung von Fibrin in tuberkulösem Serum in geringerem Maße entgegenwirkt als der Umwandlung von Fibrin in nichttuberkulösem Serum, so lassen sich die Erscheinungen für eine serologische Diagnose der Tuberkulose verwerten. Die äußerste Serumverdünnung, in welcher Fibrin eben nicht mehr umgewandelt wird, dividiert durch die Verdünnung, in welcher eine 2%ige Tuberkulinlg. eben noch die Fibrinumwandlung völlig verhindert, ist eine Zahl, die für tuberkulöses Serum niedriger ist als für nichttuberkulöses Serum. Der normale Wert für diesen Index soll noch bestimmt werden. (Folia microbiologica 3. Heft 2. 15 Seiten. Dez. 1914. Rotterdam. Städt. Krankenhaus a. d. Bergweg. Sep. v. Vf.) HENLE.

A. I. Carlson und H. Ginsburg, *Der Einfluß der Trächtigkeit auf die Hyperglykämie beim Pankreasdiabetes*. Totalexstirpation des Pankreas bei nicht graviden Hunden führt innerhalb 7—12 Stdn. zu einem Pankreasdiabetes. Völlige Pankrearektomie bei trächtigen Hündinnen kurz vor der Geburt hat keine Hyperglykämie und Glykosurie zur Folge, solange die Fötus am Leben sind, und die placentaren Zusammenhänge nicht getrennt sind. Bei Beginn der Wehen steigt der Blutzucker, so daß die Hyperglykämie mit nachfolgender Glykosurie, die für schweren Pankreas wie klinischen Diabetes charakteristisch ist, mit Beendigung des Partus einsetzt. Die Abwesenheit des Diabetes während der Gravidität kann von einer vom fötalen Pankreas an das mütterliche Blut abgegebenen Substanz herrühren oder auf einer entgiftenden Wrkg. derselben beruhen. (Amer. Journ. Physiol. 36. 217 bis 222. 1/1. 1915. [24/11. 1914.] University of Chicago.) FRANCK.

A. I. Carlson und H. Ginsburg, *Der Einfluß der Bluttransfusion auf die Hyperglykämie und Glykosurie beim Pankreasdiabetes des Hundes*. Die Durchblutung von völlig pankreasdiabetischen Hunden mit normalem Blut nach der im Original näher beschriebenen Methode führt zu einer vorübergehenden, 4—8 Stdn. dauernden Herabsetzung der Hyperglykämie u. Glykosurie. Analoge Transfusionen von diabetischem Blut an diabetische Hunde haben keinen Einfluß auf die Hyperglykämie. Es geht aus den Verss. der Vff. nicht hervor, daß der durch die Hyperglykämieherabsetzung nicht ausgeschiedene Zucker hinterher als überschüssiger Zucker wieder zur Ausscheidung gelangt. Die Bluttransfusion läßt die Tätigkeit der Nieren beim normalen wie diabetischen Hund ungestört; die zeitweilige Herabsetzung der Glykosurie beim pankreasdiabetischen Tier während der Transfusion des normalen Blutes beruht auf der Minderung der Hyperglykämie und nicht auf einer Schädigung der Nieren. (Amer. Journ. Physiol. 36. 280—93. 1/2. 1915. [4/12. 1914.] University of Chicago.) FRANCK.

I. A. Rabens, *Der Einfluß von Bluttransfusionen auf die Nieren*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Prüfung der einzelnen Harnbestandteile ergab keine Schädigung der Nierenfunktion oder des allgemeinen Stoffwechsels durch Bluttransfusionen. (Amer. Journ. Physiol. 36. 294—98. 1/2. 1915. [4/12. 1914.] University of Chicago.) FRANCK.

E. Dorbritz, *Tetanus und Tetanusantitoxin*. Zusammenfassender Bericht über das Wesen und die Bekämpfung des Tetanus, sowie die Herst., Prüfung u. Wrkg. des Tetanusantitoxins. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 25. 76—100. [14/1\*.] Berlin.) DÜSTERBEEN.

## Mineralogische und geologische Chemie.

Raphael Ed. Liesegang, *Zur Systematik der Konkretionen*. Man kann die Konkretionen nach verschiedenen Gesichtspunkten einteilen, z. B. danach, ob sie aus Vorhandenem oder unter chemischer Neubildung entstanden sind, aus welchen Anlässen der Übergang in den festen Zustand erfolgte, welche Gründe für die Lokalisierung des Nd. vorlagen, oder endlich, in welcher Richtung das Wachstum vor sich ging. Gibt man jedem dieser Systeme, sowie deren Unterabteilungen bestimmte Zeichen, so kann man jede Konkretion nach den angegebenen Gesichtspunkten einordnen und erhält dann durch wenige Zeichen einen umfassenden Erklärungsvers. für das Zustandekommen des Gebildes. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1915. 257—63. 1/5.) ETZOLD.

Olga R. S. Popovici, *Natrolithkrystalle von Alzstein (Hessen)*. Die in Blasenräumen von Basalt sitzenden Krystalle stammen aus der Sammlung OCHSENIUS

u. sind farblose, vollkommen durchsichtige, glasglänzende, nach (110) vollkommen, nach (010) weniger gut spaltbare Prismen. Die Unters. ergab gute Übereinstimmung mit dem durch LACROIX beschriebenen V. vom Puy de Dôme, das sicher rhombisch ist. Wenn einige Beobachtungen, wie schon BRÖGGER hervorhob, auf das monokline System deuten, so kann Zwillingbildung vorliegen, die optische Prüfung scheint jedenfalls das letztere System auszuschließen. (Bull. d. l. Section scientifique de l'Acad. Roumaine 3. 147—57. 12/12. 1914.) ETZOLD.

A. Becker und P. Jannasch, *Radioaktive und chemische Analyse der Uranpechblende von Joachimsthal*. Vff. haben unter Benutzung der sichersten analytischen Methoden zwei vollständige Analysen von homogener *Uranpechblende* (D. 7,15—7,41) ausgeführt. Die Trennung von Uran und Eisen wurde hierbei mit Hilfe der zuverlässigen Hydroxylaminmethode bewirkt. Ergebnisse der Analysen (in %):  $U_3O_8$  76,41 (76,82),  $Fe_2O_3$  4,15 (4,00),  $PbO$  4,67 (4,63),  $Bi_2O_3$  0,63 (0,67),  $As_2O_5$  0,99 (0,82), Sb Spuren,  $ZnO$  0,08 (0,22),  $MnO$  0,13 (0,04),  $SiO_2$  5,57 (5,07),  $CaO$  3,03 (2,45),  $MgO$  0,13 (0,19),  $K_2O$  0,16 (0,28),  $Na_2O$  1,21 (1,19), seltene Erden 0,43 (0,52),  $H_2O$  3,25, S 1,37 (1,15). Die radioaktive Analyse (Messung der Emanation mittels des Emanometers) wurde mit Lsgg. des Erzes in  $HCl$ , in  $HNO_3$  und in  $HCl$  mit nachfolgendem Zusatz von  $HNO_3$  vorgenommen; ferner wurde die Emanation in Schmelzen bestimmt, die aus dem zusammen mit  $BaSO_4$  aus der Erzls. gefällten Nd. durch Verschmelzen mit Soda u. Lithiumcarbonat erhalten wurden. In bezug auf den Zusammenhang zwischen *Uran-* u. *Radiumgehalt* der Pechblende ziehen Vff. folgende Schlüsse: Nimmt man den Mittelwert der beiden chemischen Analysen für  $U_3O_8$  zu 76,61 und als At.-Gew. des Urans den Wert 238,17 an, so ergibt sich der Urangehalt der Pechblende zu 64,97%. Durch Hinzunahme des gefundenen Ra-Gehalts erhält man für  $Ra/U$  aus Lsgg. den Mittelwert  $3,383 \cdot 10^{-7} \pm 1,0\%$ , aus Schmelzen den Wert  $3,415 \cdot 10^{-7} \pm 0,7\%$ . Die Zerfallskonstante  $\lambda$  des Urans berechnet sich zu  $4,53 \cdot 10^{-18}$  [Sek.  $^{-1}$ ], die Halbwertszeit  $T$  zu  $4,85 \cdot 10^9$  Jahre. Die Erörterung der radioaktiven Gleichgewichtsverhältnisse zwischen Uran und Radium ergibt, daß beide Elemente zur Herst. des Gleichgewichts eine Zeit von rund  $1,5 \cdot 10^7$  Jahren benötigen; am tatsächlichen Vorhandensein dieses Gleichgewichts in den primären Uranmineralien ist bei ihrem hohen geologischen Alter kaum zu zweifeln. — Für das Verhältnis  $Pb/U$  finden Vff. den Wert 0,0664, der mit den Ergebnissen früherer Unterss. übereinstimmt. Zur B. der beobachteten Bleimenge aus dem Uran läßt sich eine Zeit von der Größenordnung  $0,5 \cdot 10^9$  (Minimalwert) errechnen. (34 S. Sonderdruck aus Jahrb. d. Radioakt. u. Elektronik 12, Heft 12, April.) BUGGE.

A. Beutell und M. Matzke, *Die Konstitution von Zinkblende, Wurtzit und Hauerit*. BEUTELL (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1911. 411. 663; C. 1911. I. 1172; 1912. I. 283) und ARBEITER (Inaug.-Diss. Breslau 1913) haben für Kobaltglanz und Glaukodot, sowie für Pyrit und Markasit den Beweis erbracht, daß die Dimorphie auf verschiedener chemischer Konstitution beruht; jetzt wurden die Monosulfide Zinkblende und Wurtzit in dieser Hinsicht untersucht. Zunächst wurde durch die Analysen 1—4 (1 *Zinkblende* von Laurenburg, Nassau, 2 von Picos de Europa, Spanien, 3 *Wurtzit* von Příbram, 4 von Albergaria velha, Port.) dargetan, daß WEBERS Angabe (Ztschr. f. Kristallogr. 44. 212; C. 1908. I. 1319), die Zinkblende enthielte mehr, der Wurtzit aber weniger S, als der Formel  $SZn$  entspricht, sich nicht bestätigt. Für den *Hauerit* von Raddusa wurden die Zahlen unter 5 erhalten. Durch vorsichtiges Oxydieren wurde alsdann das Verhältnis zwischen gel. Zn oder Mn zum oxydierten oder abgeschiedenen S zu ermitteln gesucht, wobei sich folgendes ergab: 1. Die Dimorphie des Zinksulfids beruht auf verschiedener chemischer

Konstitution. — 2. Freier, etwa durch Oxydation gebildeter S konnte weder bei frischer Zinkblende, noch bei Wurtzit nachgewiesen werden. — 3. Die Umwandlung von Zinkblende in Wurtzit beim Erhitzen wurde bestätigt. — 4. Bei der langsamen Oxydation der Zinkblende mit Hilfe von Luft wird eine Hälfte des S abgeschieden, die andere zu Schwefelsäure oxydiert. — 5. Bei der langsamen Oxydation des Wurtzits wird aller S zu Schwefelsäure oxydiert. — 6. Qualitativ läßt sich durch Dest. im Vakuum die B. von freiem S bei der Oxydation nachweisen, wenn man Zinkblende im Vakuum erhitzt, dann Luft einströmen läßt und wieder auspumpt. — 7. Der Hauerit erleidet an der Luft eine rasche Zers., wobei der sämtliche S ohne B. von Schwefelsäure abgeschieden wird. — 8. Aus diesem vom Pyrit verschiedenen Verhalten muß geschlossen werden, daß die chemische Konstitution ganz anders ist als die des Pyrits. — 9. Der Hauerit gehört nicht in die Pyritgruppe.

	S	Zn	Mn	Fe	Pb	Cu	Sn	Cd	Unl. (SiO <sub>2</sub> )	Summe
1.	32,75	65,38	—	0,90	0,36	0,35	0,05	—	0,16	99,95
2.	33,38	65,44	—	0,40	—	—	0,45	—	—	99,67
3.	32,10	62,64	—	2,43	0,41	—	—	1,84	0,30	99,72
4.	32,90	59,70	—	6,02	0,15	—	—	1,07	0,13	99,97
5.	53,27	—	46,47	0,03	—	—	—	—	0,16	99,93.

(Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1915. 263—72. 1/5. Breslau.)

ETZOLD.

H. E. Boeke, *Zu J. Ssamoilows Mitteilung: „Über die Modifikationen des Witherits beim Erhitzen“*. Vf. weist darauf hin, daß SSAMOILOWS Beobachtungen (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1915. 161; C. 1915. I. 1033) bereits eingehend früher (Mitt. d. naturf. Ges. zu Halle 3. 1—12; C. 1913. I. 1909) beschrieben worden sind. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1915. 272. 1/5. Frankfurt a. M.)

ETZOLD.

Olaf Andersen, *Das System Anorthit-Forsterit-Kieselsäure*. Frühere Arbeiten, namentlich die von Vf. und BOWEN, sowie die von RANKIN und WRIGHT (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 37. 386; 39. 1; C. 1914. II. 386; 1915. I. 522) werden weitergeführt. Als feste Phasen, deren thermische und optische Eigenschaften eingehend beschrieben werden, wurden beobachtet: Anorthit, Forsterit, Cristobalit, Tridymit, Klinoenstatit und Spinell ( $MgAl_2O_4$ , reguläre Oktaeder ohne Spaltbarkeit, F. 2135°,  $n = 1,723 \pm 0,002$ ). Unter den binären Gemischen bilden die von Anorthit und Kieselsäure ein einfaches eutektisches System, die von Forsterit und Kieselsäure ein solches mit einer nicht stabilen Verb. (Klinoenstatit,  $MgSiO_3$ ) und die von Anorthit und Forsterit kein echtes binäres System, die bei einigen ihrer Mischungen Spinell als primäre Phase auftritt. Da die ternären Gemische Anorthit-Forsterit-Kieselsäure zum Teil Spinell als primäre Phase enthalten, würden sich die Beziehungen in diesem System am einfachsten ausdrücken lassen, wenn man dasselbe als quaternäres  $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$  auffassen wollte. Das Dreieck des ternären Systems  $Mg_2SiO_4-CaAl_2Si_2O_8-SiO_2$  weist ein Dreieck für den Spinell auf, dessen innen gelegener Punkt der Temp. 1320° und der Zus. 61  $CaAl_2Si_2O_8$ , 29,5  $Mg_2SiO_4$ , 9,5  $SiO_2$  entspricht, außerdem zwei fünffache Punkte, nämlich einen ternären eutektischen Punkt ( $1222^\circ \pm 2$ , 50,5  $CaAl_2Si_2O_8$ , 23,6  $MgSiO_3$ , [Enstatit] 25,9  $SiO_2$ ) und einen Umwandlungspunkt ( $1260^\circ \pm 2$ , 55  $CaAl_2Si_2O_8$ , 25,5  $Mg_2SiO_4$ , 19,5  $SiO_2$ ). Die Diskussion der allgemeinen Eigenschaften einiger ternärer Systeme ohne feste Lsg., ferner der Krystallisationskurven in bestimmten Schnitten ist im Original nachzulesen. Die Resorption des Forsterits als Resultat der Abkühlung bei Gleichgewicht zwischen Festem und Flüssigem wird hervorgehoben und auf die Anwendung der Resultate beim Studium der Gesteine, im besonderen der olivin-

führenden, hingewiesen (Amer. Journ. Science, SILLIMAN. [4] 39. 407—54. April. Geophysical Laboratory, Washington.) ETZOLD.

**Shimmatsu Ichikawa**, *Studien über die Ätzfiguren an japanischen Quarzen*. Die mit HF (55%) an natürlichen Krystallen und an aus solchen geschliffenen Kugeln erhaltenen, sowie die an natürlichen Krystallen beobachteten Ätzfiguren werden eingehend beschrieben und aus der molekularen Struktur an der Hand dieselbe veranschaulichender Diagramme erklärt. In einem Anhang wird darauf hingewiesen, daß die japanischen Steinschneider von der aus den Ätzfiguren hervorgehenden abweichenden Härte der Quarzflächen längst praktischen Gebrauch machen. So sind die Prismenflächen härter als die anderen, und ist ein künstlicher Basisschnitt weicher als eine natürliche Krystallfläche, daher wird ein solcher Schnitt zum Eingravieren der Buchstaben von Petschaften benutzt. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 39. 455—73. April.) ETZOLD.

**A. C. Hawkins**, *Datolith von North Plainfield, Somerset County, New Jersey*. An den Krystallen, welche im übrigen denen von Bergen Hill sehr ähneln, wurde das neue Klinodoma (043) festgestellt. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 39. 473—74. April. BROWN Univ. Providence, R. I.) ETZOLD.

**P. Grischtschinsky**, *Opal und die ihn begleitenden Mineralien aus dem Jelisawetgradschen Kreise des Gouvernements Cherson*. Im Pelikanitgranit der Schlucht Werbowaja bei Nowomichailowka bildet Opal 2—3 cm dicke Gänge u. hat Zus. 1—3, je nachdem er weiß, gelb oder rot durch Eisenhydroxyd gefärbt ist. Er geht durch Dehydratisation in eine Kieselsäuremodifikation mit 95,3 SiO<sub>2</sub> u. 3,55 H<sub>2</sub>O und der Doppelbrechung des Chalcedons über und diese in Chalcedon.

	SiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Summe
1.	90,58	7,92	0,17	0,41	0,22	Sp.	99,30
2.	91,56	6,68	0,31	0,67	0,10	Sp.	99,32
3.	90,21	7,05	0,25	2,32	0,11	—	99,94

(Mém. Soc. Natur. Kiew. 23. 113—25; N. Jahrb. f. Mineral. 1915. I. 168. 24/4. Ref. DOSS.) ETZOLD.

**Mario Delgrosso**, *Über einige gemischte Carbonate von Traversella*. Man nennt die Carbonate allgemein Dolomite, obwohl sie teilweise richtiger als eisenhaltige Dolomite oder Ankerite zu bezeichnen sind. Trotz des Fe-Gehaltes sind die Krystalle ganz farblos. Es wurden analysiert: 1. große, sehr reine, wasserhelle Rhomboeder mit Quarz auf sattelförmigem Carbonat. 2. Große, durchsichtige, äußerlich gelbliche, krummflächige Rhomboeder auf dichtem Carbonat, das deckenartig den Talkchloritschiefer überzieht. 3. Durchsichtige Rhomboeder mit Kalkspat in orientierter Verwachsung bedeckt. 4. Farblose, glänzende Rhomboeder mit Quarz auf dichtem Carbonat. 5. Trübweiße, sattelförmige Rhomboeder, das obere Ende des dichten Carbonats mit Quarz. 6. Dichtes, spätes Aggregat mit Faserquarz, bedeckt mit einzelnen größeren, sattelförmigen Rhomboedern. 7. Weiße, außen gelbliche Inkrustation mit Quarz. 8. Milchweißes Carbonat, häufige Zwischenlagerung zwischen anderem Carbonat und Magneteisen. Die Analysen zeigen, daß sich der Eisengehalt nicht mit Sicherheit aus dem Aussehen entnehmen läßt. Nr. 1 ist wasserhell, aber eigentlich ein eisenreicher Dolomit oder Ankerit. Eigentlicher Dolomit scheint nach der Farbe in Traversella häufig, Ankerit u. ähnliches selten, es ist aber nach den Analysen umgekehrt. Es findet sich dort eine Reihe von Carbonaten mit einem vom reinen Dolomit an immer mehr zunehmenden Gehalt

an FeO. Nach Vf. ist am besten eine isomorphe Mischung des Moleküls des normalen Ankerits nach BOŘICKÝ  $\text{Ca}_2\text{MgFeC}_4\text{O}_{12}$  ( $50 \text{ CaCO}_3$ ,  $21 \text{ MgCO}_3$ ,  $29 \text{ FeCO}_3$ ) mit dem doppelten Dolomitmolekül  $\text{CaMgC}_2\text{O}_6$  anzunehmen. Das würde auch die geringe Schwankung des Rhomboederwinkels mit dem Eisengehalt erklären, denn nach DANA ist  $R/R = 73^\circ 45'$  beim Dolomit u.  $73^\circ 48'$  beim Ankerit, also bei beiden fast gleich.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
$\text{CaCO}_3$	52,86	52,11	55,67	52,72	53,42	54,48	53,14	60,68
$\text{MgCO}_3$	36,99	35,85	34,87	34,40	34,40	33,66	25,69	38,35
$\text{FeCO}_3$	10,15	12,04	9,46	12,88	12,18	11,86	21,17	0,97

(Atti R. Accad. d. Sc. Torino 49. 1106—17; N. Jahrb. f. Mineral. 1915. I. 170—71. 24/4. Ref. BAUER.)

ETZOLD.

**Takeo Katō**, *Aurichalcit von der Mine Tsuzuragahayama, Prov. Nagato, Japan.*

Das grünlichblaue, weiche Mineral kleidet Hohlräume in schmutzigbrauner Zinkblendemasse aus und lagert zuweilen auf Malachit. Es bildet teils 2 mm lange Nadeln, teils ist es erdig und schuppig. D.<sup>18</sup> 3,274. SUNADA fand:

$\text{CO}_2$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{ZnO}$	$\text{CuO}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	Unl.	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{MgO}$	$\text{SO}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$
12,55	9,44	58,12	17,94	1,46	0,22	0,28	Sp.	Sp.	—	—

(Journ. Geol. Soc. Tokyo 20. 9—11; N. Jahrb. f. Mineral. 1915. I. 171—72. 24/4. Ref. BAUER.)

ETZOLD.

**G. Cesàro**, *Über die Formel der tonerdehaltigen Augite.* In manchen tonerdehaltigen Augiten ist  $\text{RO} : \text{SiO}_2 > 1$ , dann reicht die übliche Annahme (Metasilicat  $\text{RSiO}_3$  und TSCHERMAKSESches Molekül  $\text{R}_2\text{O}_3 \cdot \text{RO} \cdot \text{SiO}_2$ ) zur Interpretation nicht aus. Vf. nimmt an, es komme das Aluminatmolekül  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{RO}$ , also Spinellsubstanz hinzu, wobei das 4-wertige Radikal  $\text{Al}_2\text{O}$  als Vertreter des Si aufzufassen sei. Ein derartiger Pyroxen würde also die Formel  $n\{\text{SiO}_2 \cdot a\text{R}_2\text{O}_3(1-3a)\text{RO}\} + \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{RO}$  erhalten. Bezeichnet man das erstere Silikatmolekül mit M, das Spinellmolekül mit S, so erhält man für die von DOELTER analysierten Augite des Monte Somma die Formeln: gelber Augit,  $\text{M}_{37}\text{S}_2$ , dunkelgrüner Augit,  $\text{M}_{18}\text{S}_1$ , schwarzer Augit,  $\text{M}_8\text{S}_1$ . Bei diesen Augiten nimmt mit steigendem Gehalt an S die Tiefe der Färbung zu. Weitere Beispiele sind Fassait vom Fassatal,  $\text{M}_{13}\text{S}_2$ , Fassait von Arendal,  $\text{M}_{21}\text{S}_2$ . (Bull. soc. géol. de Belgique 40. 413—21; N. Jahrb. f. Mineral. 1915. I. 173. 24/4. Ref. UHLIG.)

ETZOLD.

**A. Osann**, *Über Holmquistit, einen Lithiumglaukophan von der Insel Utö.* Ein leptitisches, dunkelgraues Gestein von Halden der Nyköpinggrube enthält 2 cm lange und 0,2—0,3 mm breite, blaue Nadeln, die nach optischer Orientierung, Pleochroismus u. Spaltbarkeit dem Glaukophan gleichen, der aus Schweden, Finnland und britisch Nordamerika noch nicht bekannt ist. DITTRICH fand einen Li-Gehalt, den von allen Amphibolmineralien nur der Richterit von Långban aufweist. Nimmt man H als Vertreter der Alkalien u. F als in den Radikalen ( $\text{R}^{\text{III}}\text{F}$ ), ( $\text{R}^{\text{IV}}\text{F}_2$ ) oder ( $\text{R}^{\text{IV}}\text{F}$ ) enthalten an, so berechnet sich das Mineral als Metasilicat, und man kann speziell erhalten  $13,59 [\text{H}, \text{Li}, \text{Na}, (\text{MgF}), \text{K}_2] (\text{Al}, \text{Fe}_2)\text{Si}_4\text{O}_{12}$  (Glaukophanribeckitmolekül),  $9,66 [\text{H}, \text{Li}, \text{Na}(\text{MgF}), \text{K}_2] (\text{Fe}, \text{Mg}_3)\text{Si}_4\text{O}_{12}$  (Arfvedsonitmolekül),  $1,22 \text{ Mg}_4\text{Si}_4\text{O}_{12}$  (Anthophyllitmolekül), wobei ein Rest von  $1,33 \text{ SiO}_2$  verbleibt. Optisch steht der Holmquistit dem Glaukophan sehr nahe (siehe das Original). (Sitzungsber. Heidelberg. Akad. d. Wiss. math.-nat. Kl. 1912. 23. Abb. 16 SS.; N. Jahrb. f. Mineral. 1915. I. 173—74. 24/4. Ref. BAUER.)

ETZOLD.

**Leopold Oppenheimer**, *Untersuchungen am Cordierit*. (Vgl. E. A. WÜLFING u. L. OPPENHEIMER, Sitzungsber. Heidelberg. Akad. Wiss. math.-nat. Kl. A. 1914. 10. Abh. 13 SS.) DITTRICH analysierte die Cordierite von Haddam (1), Bodenmais (2), vom Twedestrand (3) und Origärvi (4). Aus diesen Analysen lassen sich 3 Formeln berechnen: 1.  $10\text{SiO}_2 \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{MgO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 2.  $8\text{SiO}_2 \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{MgO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 3.  $15\text{SiO}_2 \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{MgO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , von denen Vf. die erste bevorzugt, obwohl eine einzige Formel des stark schwankenden  $\text{H}_2\text{O}$ -Gehaltes wegen die chemischen Verhältnisse des Cordierits nicht ganz genau wiedergeben kann. Mit steigendem Eisengehalt ändert sich das optische Verhalten, und steigt im allgemeinen die D. (siehe das Original). Der Pleochroismus wird schon durch geringe chemische Veränderungen wesentlich beeinflusst.

	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{FeO}$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{Li}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}$ —110°	$\text{H}_2\text{O}$ +110°
1.	48,17	32,53	1,21	6,63	Sp.	8,86	0,50	1,39	Sp.	0,10	1,12
2.	48,58	31,47	1,85	4,90	Sp.	10,68	—	0,35	—	0,14	1,82
3.	49,18	32,28	0,08	4,05	—	11,25	0,44	0,21	Sp.	0,27	2,04
4.	49,47	33,18	1,15	4,53	—	10,80	0,04	0,17	—	0,04	1,16

(Verh. d. Heidelberg. naturh.-med. Ver. N. F. 13. 257—302; N. Jahrb. f. Mineral. 1915. I. 175—81. 24/4. Ref. BAUER.) ETZOLD.

**A. Ledoux**, *Über den Pholerit von Quenast und den Nakrit von Nil-Saint-Vincent*. Der Pholerit bildet sechsseitige, nach dem optischen Verhalten trikline Täfelchen. Schnitte senkrecht zur Tafelfläche löschen gegen die Spur der letzteren schief mit 4—14° aus. Auf den Täfelchen tritt wenig schief die spitze, negative Bisektrix aus, die Spur der Achsenebene bildet mit einer Sechseckseite einen Winkel von 39°, Brechungsindex geringer als Canadabalsam, Doppelbrechung schwach. — Der Nakrit zeigt fast die gleichen Eigenschaften, der oben erwähnte Winkel ist hier 36°.  $2E = 68^\circ$ . Der Pholerit hat die gleiche chemische Zus. wie der monokline Kaolinit, muß aber von diesem wegen seiner triklinen Natur abgetrennt werden. (Bull. soc. Belge de Géologie 27. 96—98; N. Jahrb. f. Mineral. 1915. I. 183. 24/4. Ref. UHLIG.) ETZOLD.

**N. Surgunow**, *Sekundärer Leonhardt und Desmin vom Berge Sololakskaia in Tiflis*. Beide Mineralien treten in Calcitadern auf. Der Leonhardt bildet milchfarbene, undurchsichtige, nach  $\{110\}$  säulenförmige Krystalle mit sehr vollkommener Spaltbarkeit nach  $\{110\}$  u. deutlicher Absonderung nach  $\{201\}$ . Zus. 1, entsprechend der Formel  $\text{Ca}_2\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Bei 110° entweichen 1,93%  $\text{H}_2\text{O}$ , der Rest beim Glühen. D. 2,272. Härte 2,5—3. — Der Desmin bildet kleine, farblose Krystalle. Zus. 2, entsprechend der Formel  $\text{CaAl}_3\text{Si}_6\text{O}_{18} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Bei 110° entweichen 3,0%  $\text{H}_2\text{O}$ , das Übrige beim Glühen. Auslöschung 3,5—5°. Durchwachsungswillige nach  $\{001\}$ .

	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}$	Summe
1.	51,32	23,03	11,72	0,34	Sp.	13,69	100,10
2.	57,80	16,10	8,11	0,73	—	17,70	100,44

(Beilage z. d. Mater. z. Kenntnis d. geol. Baues d. Russ. Reiches. Moskau. WERNADSKI-Festschrift 1914. 247—63; N. Jahrb. f. Mineral. 1915. I. 184—85. 24/4. Ref. DOSZ.) ETZOLD.

**W. Arschinow**, *Über Einschlüsse von Anthraxolith (Anthrazit) in Eruptivgesteinen der Krim*. Vf. nennt die Mineralien Anthraxolith, welche physikalisch

und chemisch mit Steinkohle u. Anthrazit übereinstimmen, aber genetisch zu den bituminösen Substanzen zählen und dort zwischen Albertit und Schungit stehen (letzterer als amorpher natürlicher Kohlenstoff jeder Entstehung). Derartige Anthraxolith wurde im Keratophyr in Form glänzend schwarzer, zuweilen gerundeter, 1—2 cm großer Einschlüsse beobachtet. Die Substanz ist unschmelzbar u. wahrscheinlich durch Oxydation und Polymerisation derjenigen gasförmigen und fl. KWW. entstanden, die am Kontakte von Eruptivgestein und schwarzem Ton-schiefer als Destillationsprodd. sich gebildet hatten: 1. vom Kap Parthenit (D. 1,4, Härte 3—3,5, unl. in CS<sub>2</sub>, im Kölbchen Wasser mit alkal. Rk. entbindend), 2. von Lemeny (D. 1,38, Härte 2—2,5), 3. von Toim, Kreis Minusinsk, Gouv. Jenisseisk (Zwischenglied zwischen Anthraxolith und Albertit, D. 1,23, Härte 2—3, in CS<sub>2</sub> teilweise l., im Kölbchen W. und braune, ölige Fl. entbindend).

	C	H	O	S	N	H <sub>2</sub> O	Asche
1.	90,22	3,51	3,32	0,44	0,77	1,20	0,54
2.	91,35	3,74		3,36		1,33	0,22
3.	84,10	6,31	6,81	0,20	0,32	1,18	1,08

(Publikationen d. petrogr. Inst. „Lithogaea“ in Moskau 1914. 15 SS.; N. Jahrb. f. Mineral. 1915. I. 186—87. 24/4. Ref. Dosz.) ETZOLD.

**A. Sigmund**, *Neue Mineralien in Steiermark und Niederösterreich*. Über den *Magnetit* der Lagerstätte bei St. Erhard in der Breitenau wird berichtet, daß die reinste Varietät grobspätige, elfenbeinfarbige, strahlige Linsen in der Hauptmasse bildet. Die spindelförmigen, großen Rhomboeder geben Härte 4, D. 3,1. In verd. HCl bei 58° die ersten CO<sub>2</sub>-Perlen, bei 70° stürmische Entw. Vollständige Lsg. bei andauerndem Erhitzen von 0,2 g in 40 Minuten, der gleichen Menge Dolomit in 5 Minuten. Die Hauptmasse bildet eine durch Kohlenpartikelchen gelbliche bis graue Abart. Rohmagnetite ergaben die Zahlen unter 1 und 2, eine gebrannte Probe die unter 3.

	MgO	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	SiO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	Rückstand	Summe
1.	40,44	1,08	—	0,12	3,49	—	0,75	50,12	—	100,00
2.	37,70	5,12	—	1,32	6,24	—	—	49,30	0,23	99,91
3.	87,89	2,77	5,47	0,69	—	0,87	2,00	—	—	99,69.

(Mitt. natur. Ver. f. Steiermark 50. 324—48; N. Jahrb. f. Mineral. 1915. I. 188—89. 24/4. Ref. BAUER.) ETZOLD.

**P. Pilipenko**, *Zur Mineralogie der Alexejewskygrube im Minusinsker Kreis*. *Molybdit* (Ferrimolybdit) überdeckt dünn krustenförmig Molybdänglanz, füllt dünne Spalten aus oder erscheint dendritenförmig und schließt lokal Turjitpartikel ein, schwefelgelb, zuweilen mit grünlichem Stich, mikroskopisch-feinfaserig, Pleochroismus tiefgelb—hellgelb, F. 190—200°, färbt Lackmuspapier rot. Wasserverlust bei 110° 16,24%, von 110—190° 2,56%. Formel 7MoO<sub>3</sub>·2Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·19H<sub>2</sub>O. Zus. 58,0 MoO<sub>3</sub>, 17,4 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 18,8 H<sub>2</sub>O, 5,4 Unl. (Molybdänglanz, Quarz, Eisenoxyd). (Beilage z. d. Mater. z. Kenntnis d. geol. Baues d. russ. Reiches, WERNADSKI-Festschrift, 1914. 176—200; N. Jahrb. f. Mineral. 1915. I. 190—92. 24/4. Ref. Dosz.) ETZOLD.

**G. P. Pamfil**, *Beitrag zum Studium des Gehaltes der Gesteine an flüchtigen Stoffen*. — *Vorläufige Mitteilung über die Gase und Sublimationsprodukte der Eruptivgesteine des Granitmassivs von Greci (Dobrogea)*. Der verwendete App., mit dem bereits in Laboratorium für physikalische Chemie zu Genf ausgezeichnete Resul-

tate erhalten worden sind, besteht vollständig aus Glas und weist einen Teil zum Austreiben der Gase, einen zum Evakuieren und einen zur Gasanalyse auf. Die mit Plagioplit, Granulit, Granit, Gabbro u. Tonalit erhaltenen Resultate werden in einer Tabelle zusammengefaßt. Die Temp. wurde bis zu  $1150^{\circ}$  gesteigert. Gegenüber den Unterss. von CHAMBERLIN, GAUTIER, BRUN usw. fällt auf, daß O stets in nennenswerten Mengen gefunden wurde; ebenso ließ sich stets Ammonium nachweisen. Genauere quantitative Analysen mit mindestens 100 g Substanz werden in Aussicht gestellt. (Bull. d. l. Section scientifique de l'Acad. Roumaine 3. 72—81. 15/7. 1914.)

ETZOLD.

Charles F. Mabery, *Die Entstehung des Petroleums*. Vorläufige Mitteilung über die Unterss. des Vf. über *Petroleum* zwecks Prioritätsansprüchen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 664—65. März. [28/1.] Cleveland, Case School of Applied Science.)

STEINHORST.

Emile Giurgea, *Untersuchungen über den kolloidalen Zustand und das katalytische Vermögen der Mineralwässer Rumäniens*. Vf. wendet die von GLÉNARD (Hydrologica 1912. 25. Juni) ausgearbeiteten Methoden, nach denen man den *katalytischen Koeffizienten* (Abnahme der Sauerstoffmenge eines W. in einer Stunde und bei  $37^{\circ}$ , ermittelt durch Titration mit Kaliumpermanganat) bestimmt u. daraus auf den kolloidalen Zustand schließt, auf die rumänischen Mineralwässer an. Diese Unterss. sind insofern von praktischem Wert, als aus Änderungen jenes Koeffizienten auf nicht sachgemäße Behandlung eines W. mit bezug auf die Rohrleitungen, das Aufbewahren usw. zu schließen ist, u. als sie ein Optimum für den Gebrauch eines W. hinsichtlich der Temp. erkennen lassen. In therapeutischer Hinsicht scheinen hohe katalytische Koeffizienten auf Fähigkeiten hinzudeuten, anregend auf die Oxydationsvorgänge im Organismus einzuwirken. Über die das katalytische Vermögen beeinflussenden Umstände berichten die folgenden Arbeiten des Vfs. (Bull. d. l. Section scientifique de l'Acad. Roumaine 2. 192—201. 13/2. 1914.)

ETZOLD.

Emile Giurgea, *Über die Änderung des katalytischen Vermögens von kolloidalen und Salzlösungen mit der Konzentration*. Wenn der katalytische Koeffizient (s. vorst. Ref.) durch starken Salzgehalt der Wässer sehr beeinflußt wird, wenn gewisse, nicht kolloidale salzige Lsgg. stark zersetzend auf Sauerstoffwasser einwirken u. kolloidale Metallsgg. bereits in sehr starken Verdünnungen den gleichen Einfluß ausüben; so lag es nahe, zu untersuchen, ob dieser Einfluß in beiden Fällen auf dieselbe Weise erfolgt. Es ergab sich, daß bei gewissen Salzen ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) mit der wachsenden Konzentration der Lsgg. das katalytische Vermögen zunächst rasch, bald aber nur noch sehr langsam wächst. Bei andern Salzen (KCl, NaCl) steigt jenes Vermögen gleichmäßig mit der zunehmenden Konzentration. Das umgekehrte zeigt sich bei den kolloidalen Metallsgg., indem hier das katalytische Vermögen anfänglich langsam, bei stärkerer Konzentration aber rascher wächst (Kollargol, Elektromercuriol, Elektroauriol). Bei KOH u. NaOH erreicht das katalytische Vermögen mit wachsender Konzentration rasch ein Maximum u. sinkt dann bei NaOH zunächst rasch, dann langsam, bei KOH gleichmäßig. Es hat sich also gezeigt, daß zwei verschiedene Lsgg. bei einer gewissen Konzentration sehr wohl denselben Wert für das katalytische Vermögen zeigen können, während bei abweichender Konzentration die Werte sogleich stark auseinandergehen. (Bull. d. l. Sect. scientifique de l'Acad. Roumaine 2. 216—19. 12/3. 1914.)

ETZOLD.

Emile Giurgea, *Einfluß der Alkalinität bei der Bestimmung des katalytischen Koeffizienten*. Um festzustellen, ob die Alkalinität das katalytische Vermögen stark

beeinflußt, bestimmte Vf. dieselbe neben letzterem bei bekannten Salzlagg., wobei sich herausstellte, daß keinerlei direkte u. allgemeine Beziehung existiert, nur bei  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  sind beide stark. Es scheint demnach, als ob bei der Zers. des Sauerstoffwassers intermediäre Verb., über die zurzeit nichts bekannt ist, eine Rolle spielten. Wenn der absolute Wert der katalytischen Konstante hiernach für das Studium der Mineralwässer keine besondere Bedeutung besitzt, so gilt das nicht bei einem u. demselben W., wo er einen Anhalt für die sachgemäße Behandlung bietet. (Bull. d. l. Sect. scientifique de l'Acad. Roumaine 2. 220—24. 12/3. 1914.) ETZOLD.

**Emile Giurgea**, *Die Änderung von Mineralwässern bei Berührung mit Metallleitungen. Vorteil der Verwendung emaillierter Leitungen.* Vf. beschreibt den zerstörenden Einfluß, den die meist sehr konz. Mineralwässer Rumäniens auf Metallleitungen ausüben und der natürlich umgekehrt auch diese Wässer sehr ändert. Er empfiehlt für längere Leitungen die Verwendung von Steingut oder emailliertem Ton, in denen nach angestellten Verss. die Wässer bei monatelangem Stehen ihre elektrolytische Leitfähigkeit, also ihre Wirksamkeit absolut nicht ändern. Zu Hausleitungen eignet sich Tombak oder Aluminium, in welchem eine nicht weiter angreifbare Haut entsteht. (Bull. d. l. Sect. scientifique de l'Acad. Roumaine 2. 303—10. 13/5. 1914.) ETZOLD.

**Emile Giurgea**, *Beitrag zum Studium der physikalischen Eigenschaften der Mineralwässer Rumäniens. Bestimmung des kryoskopischen Koeffizienten der Wässer.* Vf. gibt die Resultate seiner Bestst. des kryoskopischen Koeffizienten für eine Anzahl von Mineralwässern Rumäniens bekannt u. bespricht die Bedeutung dieser Arbeit für die Beurteilung der physiologischen Wirksamkeit der Wässer. (Bull. d. l. Sect. scientifique de l'Acad. Roumaine 2. 311—19. 13/5. 1914.) ETZOLD.

**Emile Giurgea**, *Quantitative Bestimmung der Alkalinität rumänischer Mineralwässer.* 20 ccm des Mineralwassers wurden mit  $\frac{1}{10}$ -n. Lsg. von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (4,9 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf 1 l) neutralisiert u. als Farbreagens Methylrot benutzt. (Bull. d. l. Sect. scientifique de l'Acad. Roumaine 3. 18—23. 15/6. 1914.) ETZOLD.

**Emile Giurgea**, *Beitrag zum Studium der Radioaktivität, der Mineralwasser Rumäniens.* Die mit dem SCHMIDT'schen App. ausgeführten Unterss. zeigten, daß die Wasser nur schwach radioaktiv sind, nur bei dem W. von Borea wurden über 3 Macheinheiten gefunden. Vf. macht aber darauf aufmerksam, daß nur gestandene Wässer untersucht werden konnten, bei frischen dürften die Resultate besser ausfallen. (Bull. d. l. Sect. scientifique de l'Acad. Roumaine 3. 54—61. 15/7. 1914.) ETZOLD.

**William K. Knox**, *Stickstoff und Chlor in Regen und Schnee.* (II. Mitt.) Die Unterss. von WIESNER (Chem. News 109. 85; C. 1914. I. 1301) wurden fortgesetzt. Es wurden 43 Regen- und Schneeproben während des Jahres 1913/14 gesammelt und untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabellen wiedergegeben. (Chem. News 111. 61—62. 5/2. [19/12. 1914.] CORNELL Coll.) JUNG.

**Waldemar T. Schaller**, *Die scheinbare Vanadinsäure des Lake Superior ist Kupferoxyd.* Eine Probe des sogenannten Vanadinockers vom Lake Superior erwies sich bei der chemischen Unters. als frei von Vanadin und muß also von der Liste der Vanadiumminerale gestrichen werden. Es konnte nur Kupferoxyd festgestellt werden. (Amer. Journ. Science, SILLJMAN. [4] 39. 404—6. April 1915. U. S. Geological Survey.) JUNG.

## Analytische Chemie.

Harry W. Redfield und Clarence Huckle, *Vergleichende Untersuchungen über die quantitative Schwefelbestimmung in Pepton*. Die LIEBIG-KOCHSche Methode zur Best. des gesamten Schwefels gibt die höchsten und die am besten übereinstimmenden Resultate. Bei der Vorbehandlung mit  $\text{HNO}_3$  bei der LIEBIG-KOCHSchen Methode verflüchtigt sich kein S. Die Länge der Zeit über zwei Stunden hinaus, während welcher  $\text{HNO}_3$  einwirkt, ist ohne Einfluß auf die genannte Methode. Von den Bestimmungsmethoden zur Best. eines Teiles des vorhandenen S geben die besten Resultate die SCHULTZSche Methode zur Best. von nur lose gebundenem S, sowie die Einw. von  $\text{HNO}_3$  + Kaliumchlorat zur Best. von leicht oxydierbarem Schwefel. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 607—11. März [18/1.] Ithaca, CORNELL Univ. Dept. of Chem.) STEINHORST.

Harry W. Redfield und Clarence Huckle, *Quantitative Bestimmungen von Schwefel im Nährboden zum Nachweis von Schwefelwasserstoff bildenden Bakterien*. Aus den Unterss. ergeben sich folgende Schlüsse. Der Prozentgehalt an Schwefel in dem sehr kleinen, in W. unl. Anteil des Peptons ist praktisch der gleiche wie im Pepton selbst, woraus folgt, daß beim Nachweis von  $\text{H}_2\text{S}$ -bildenden Bakterien es gleichgültig ist, ob das Medium filtriert ist oder nicht. Die LIEBIG-KOCHSche Methode zur Best. des Gesamtschwefels, sowie die Kaliumchlorat- $\text{HNO}_3$ -Methode zur Best. des leicht oxydierbaren S sind für Nährböden aus Pepton + KCl so genau wie für Pepton selbst. Das Verhältnis der gesamten festen Bestandteile, ausgeschlossen KCl, zum gesamten S ist nahezu dasselbe in den l., sowie unl. Anteilen der Kulturen, die mit künstlichem Kloakenwasser, das  $\text{H}_2\text{S}$ -bildende Bakterien enthält, geimpft und bei  $38^\circ$  48 Stdn. dem Wachstum überlassen sind. Je größer die Oberfläche der Kulturen ist, um so mehr  $\text{H}_2\text{S}$  wird gebildet. Durch Überleiten von steriler Luft werden 50% mehr Gesamt-S gebildet, als ohne Zuführung von frischer Luft und 100% mehr Gesamt-S gegenüber der Zuführung von  $\text{CO}_2$ . Ca. 25—30% des Gesamt-S werden bei der Zuführung von steriler Luft in 48 Stdn. in  $\text{H}_2\text{S}$  umgewandelt, während 72 Stdn. 50—60%. Die volumetrische Jodmethode eignet sich infolge der interferierenden Eigenschaften flüchtiger ungesättigter organischer Verbb. zur Best. des  $\text{H}_2\text{S}$  nicht. Die Verwendung von KOH zur Absorption des  $\text{H}_2\text{S}$  ist sehr geeignet. Die Summe des S, der in den Kulturen nach der Inkubation verbleibt, plus dem S in Gasform ist gleich dem Gesamt-S in den Kulturen vor der Inkubation, wenn die Bestst. nach den im Original angeführten Methoden ausgeführt werden. In Nährböden, hergestellt aus dem in A. l. Anteil des Peptons, sind bedeutend weniger S-haltige Bestandteile enthalten, und ist demnach die  $\text{H}_2\text{S}$ -B. eine viel geringere als bei Verwendung von Nährböden, hergestellt aus dem in A. unl. Anteil des Peptons. Die gefundenen Verhältnisse sind 3:5 und 1:6. Der leicht oxydierbare Anteil, wie auch der lose gebundene S des Gesamt-S, wird durch die Bakterien am leichtesten in  $\text{H}_2\text{S}$  umgewandelt, und zwar letzterer noch etwas leichter als ersterer. Zweimal soviel leicht oxydierbarer S als lose gebundener S ist vorhanden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 612—23. März [18/1.] Ithaca, CORNELL Univ. Chem. Dept.) STEINHORST.

J. H. Capps und O. W. Boies, *Reduktion von Ferrisulfat in saurer Lösung mit Cadmiumamalgam zur Titration von Eisen und freier Schwefelsäure*. Cadmiumamalgam reduziert Ferrisen leicht und schnell zu Ferroeisen ohne B. von freiem Wasserstoff. Um gleichzeitig vorhandene freie  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bestimmen zu können, reduziert man in  $\text{H}_2$ -Atmosphäre. Nach der Reduktion titriert man eine Probe mit

$\text{KMnO}_4$ -Lsg. auf Totaleisen, eine andere mit  $\text{NaOH}$  u. Phenolphthalein oder besser  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und Methylorange auf freie  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Das von der S. aufgelöste Cd ist so klein, daß die Menge der freien S. dadurch nicht meßbar geändert wird. Die Methode eignet sich besonders zur *Analyse von Minenwässern*. — *Zinkamalgam* reduziert ebenfalls leicht Ferrieisen, jedoch waren die Titrationsresultate ungenügend genau. (Journ. of Physical. Chem. 19. 65—75. Jan. Bureau of Mines and Phys. Chem. Lab. of Princeton-Univ.)

GROSCHUFF.

**Arno Viehoever** und **Carl O. Johns**, *Die Bestimmungen kleiner Mengen Blausäure*. Verd. alkal. Lsgg. eines *Cyanides* können ohne merkbaren Cyanidverlust im Vakuum konzentriert werden. Die maximale Menge an Preußischblau kann aus einem Cyanid nur dann erhalten werden, wenn das Volumen der zu prüfenden Lsg. genügend klein ist, wie von BERL und DELPY (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1430; C. 1910. II. 111.), sowie LAUDER und WALDEN (The Analyst 36. 266; C. 1911. II. 393) angegeben. Anstatt mit  $\text{HCl}$  wird am besten mit  $\text{HNO}_3$  oder  $\text{H}_2\text{SO}_4$  angesäuert, da überschüssige  $\text{HCl}$  oft Grünfärbung verursacht. Der Zusatz überschüssiger Ferrisalze ist ebenfalls zu vermeiden, Erwärmen der Lsg. ist nicht nötig. Die Anwesenheit gewisser Salze, besonders von Fluorkalium, beeinflußt die Rk. vorteilhaft. Sehr kleine Cyanidmengen lassen sich bestimmen, z. B. auf mikrochemischem Wege aus cyanogenen Pflanzen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 601—7. März [6/1.] Washington, Bureau of Chem.)

STEINHORST.

**Hermann Kunz-Krause**, I. *Über die Verwendbarkeit der sogen. Beilsteinschen Kupferoxydreaktion zum Nachweis von Halogen in organischen Substanzen*. — II. *Über die pyrochemische Entstehung von grünem Kupfercamphorat als Mittel zur Erkennung der Camphersäure*. (Vgl. E. RICHTER, Apoth.-Ztg. 30. 14; C. 1915. I. 269.) Zur Vornahme der sogen. BEILSTEINschen Reaktion verwendet man besser festes Kupferoxyd als Kupferdrahtnetz und glüht ersteres zunächst für sich so lange im unteren Teil der Randflamme aus, bis es der Flamme keinerlei Färbung mehr erteilt. Nach dem Erkalten wird das Kupferoxydstück mit der fraglichen Substanz befeuchtet oder bestäubt und nunmehr zuerst in der inneren u. dann in dem untersten Teil der äußeren Bunsenflamme erhitzt. Die Berührung des Randes des metallenen Brenners mit dem Kupferoxydstück ist sorgfältig zu vermeiden. — Die Rk. ist nicht eindeutig, d. h. aus dem Auftreten einer Grün-, bezw. Blaugrünfärbung allein ohne einen Gegenvers. mit zweifellos halogenfreier Substanz darf niemals auf die Ggw. von Halogen geschlossen werden. So besitzt z. B. das Kupferbenzoat unter den obigen Versuchsbedingungen eine Flüchtigkeit, die genügt, um Halogen vorzutäuschen. Kupferformiat zeigt das gleiche Verhalten. Dagegen erteilen natürlicher und chlorfreier künstlicher Campher bei Benutzung von festem Kupferoxyd der Flamme keine Färbung, während bei Verwendung von Kupferdrahtnetz hin u. wieder im Anfang des Erhitzens eine schwache blaugüne Färbung auftritt.

Auch die *Camphersäure* bildet bei der obigen Versuchsanordnung keine flüchtige Kupferverb. Berührt man aber mit dem zum Glühen erhitzten Stückchen Kupferoxyd die auf einem Porzellandeckel ausgebreitete S., so entsteht sofort ein intensiv nickelgrüner, an dem Porzellan fest anhaftender Fleck. Die Rk. beruht auf der pyrogenen B. von Kupfercamphorat, welches sich auch beim Versetzen einer h. bereiteten, wss. Lsg. von Camphersäure mit überschüssigem Kupfersulfat als intensiv nickelgrüner Nd. abscheidet. — *Terpinhydrat* erzeugt keine Flammenfärbung, dagegen bei der Berührung mit glühendem Kupferoxyd einen ausgeprochenen Geruch nach Benzaldehyd. (Apoth.-Ztg. 30. 141—42. 20/3. Dresden. Chem. Inst. d. Tierärztl. Hochschule.)

DÜSTERBEHN.

**C. Posner**, *Studien zur Mikroskopie von Mehl und Brot*. Vf. bespricht zusammenfassend die verschiedenen Verff. der mikroskopischen Betrachtung, am frischen Präparate, nach Präparationsverff., im polarisierten Lichte, im Dunkelfeld, insbesondere aber unter Verwendung von Färbverff., und erörtert, unter Berücksichtigung der inzwischen veröffentlichten Arbeiten hierüber, die Frage, wie man praktisch bei der Unters. von Mehl und Brot vorzugehen hat. Die Ausführungen werden durch zahlreiche Abbildungen von Mikrophotographien erläutert. Vf. unterscheidet zwischen makroskopischen und mikroskopischen Präparaten. Für erstere erscheint Vf., namentlich bei Unters. von Mehlarthen, sein früher (Berl. klin. Wchschr. 1915. Nr. 8: „Über Farbanalyse des Brotes“) angegebenes Verf. der Färbung des Mehles mit Zentrifugieren und Auswaschen besonders empfehlenswert; ähnlich verfährt auch BENGEN (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel 29. 247; C. 1915. I. 1140). Bei Herst. mkr. Präparate eignet sich die Objektträgerfärbung sehr gut. Handelt es sich nicht bloß darum, die Kartoffelelemente zu finden, sondern auch sonst über die Beschaffenheit eines Brotes ein Urteil zu gewinnen, so hält Vf. die Doppelfärbung mit GIEMSA-Lsg. oder dgl. für wichtig. Die Färbungen bieten nach FLÜGGE noch den Vorteil, entscheiden zu können, wieviel Hefe u. Bakterien im Brote enthalten sind, eine Möglichkeit, die insofern vielleicht auch von praktischer Bedeutung sein kann, als man mit FLÜGGE annehmen darf, daß ein Übermaß an Bakterien, wie es in altem Sauerteig vorkommt, durch B. l. Toxine verdauungsschädigend wirken kann. Es hat sich gezeigt, daß sich wirklich schwerwiegende Mängel unserer Kriegsgebäcke bei richtiger Herst. nicht ergeben haben. Zur Beurteilung einer richtigen Herst. sind die erörterten Untersuchungsverff. von Wert; sie gestatten eine Kontrolle darüber, ob die vorgeschriebenen Ausgangsstoffe benutzt worden sind, und ob sie sich in einem für die Verdauung und Verwertung möglichst günstigen Zustande befinden. (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs. u. Genußmittel 29. 329—37. 15/4. [18/3.] Berlin.) RÜHLE.

**B. Kühn, F. Bengen und J. Wewerinke**, *Über den Phytosterinnachweis in tierischen Fetten nach der Bömerschen Acetatprobe mit Abscheidung der Sterine durch Digitonin-fällung*. Im Verlaufe von nach dem Verf. von KÜHN und WEWERINKE (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel 28. 369; C. 1915. I. 26) ausgeführten Verss. haben sich einige Änderungen in der Arbeitsweise als empfehlenswert erwiesen. Es hat sich gezeigt, daß die Anwendung der Turbine bei der Abscheidung der Sterine unterbleiben kann, weil die Fettsäuren im Gegensatz zu den Fetten in A. l. sind, sowie ferner, daß es nicht nötig ist, nach dem Acetylieren zur Trennung der Sterinacetate von dem Digitonin die Fällung der ersteren in alkoh. Lsg. vorzunehmen, sondern daß diese Fällung unmittelbar in der Lsg. in Essigsäureanhydrid durch Zusatz von 50%ig. A. erfolgen kann. Es ist danach wie folgt zu verfahren: Die wie früher (l. c.) angegeben, aus 50 g Fett erhaltenen Fettsäuren werden noch warm mit 25 cem der Digitoninlsg. (l. c.) unter Umrühren versetzt u. das Gemisch im offenen Becherglase auf ein geschlossenes sd. Wasserbad gestellt, wo es allmählich eine Temp. von etwa 70° erlangt. Die Ausscheidung des Digitonides beginnt entweder sofort, oder es zeigt sich zunächst eine opalisierende Trübung, und es erfolgt die Abscheidung des Nd. erst allmählich; in ersterem Falle beläßt man  $\frac{1}{2}$  Stde., in letzterem  $\frac{3}{4}$  bis 1 Stde auf dem Wasserbade. Dann vermischt man die Fl. sofort mit 15—20 cem w. Chlf. — bei stearinsäurereichen Fetten (Talg, Preßtalg) mit etwa 30 cem Chlf. — und saugt unverzüglich schwach ab, so daß die Fettsäuren nicht erstarren. Dann wäscht man den Nd. je 3—5 mal mit etwas Chlf. u. Ä. aus. Dann trocknet man den Nd. auf dem Filter 10 Min. bei 90—100° u. erhitzt darauf den vom Filter gelösten Nd. im Reagensglase mit 3—5 cem Essigsäureanhydrid; einen Luftkühler anzubringen, ist unnötig; ver-

dampfendes Essigsäureanhydrid kann durch tropfenweisen Zusatz von frischem ersetzt werden. Nach dem Acetylieren vermischt man die h. Lsg. mit dem 4 fachen Raumeile 50%ig. A., kühlt gut ab u. filtriert nach 5—10 Min. das Sterinacetat ab, das man noch mit 50%ig. A. nachwäscht u. dann wie üblich umkrystallisiert. Vff. haben in zahlreichen Fällen aus 50 g Fett (öfter auch aus 25 u. 10 g) in kurzer Zeit stets ein zur Krystallisation aus A. geeignetes Acetat, und zwar in einer für mehrere (zum teil 7 u. 8) Krystallisationen ausreichenden Menge, erhalten. Meist gab bei tierischen Fetten schon die erste Krystallisation ein nahezu reines Acetat, u. bei mit Pflanzenölen verfälschten tierischen Fetten wies schon die erste Krystallisation — sofern die Verfälschung 1% Pflanzenöl nicht unterschritt — auf die Verfälschung hin. Die Ergebnisse der zahlreichen Verss. sind in Tabellen zusammengestellt. (Ztschr. für Nahrgr.- u. Genußmittel 29. 321—29. 15/4. [12/2.] Stettin. Chem. Unters.-Amt d. Kgl. Auslandfleischbeschaustelle.) RÜHLE.

P. Bohrisch und F. Kürschner, *Zur Gehaltsbestimmung der Opiumtinktur*. Vff. besprechen die Verf., welche zur Best. des Morphins in den Opiumtinkturen dienen, in ihren wesentlichen Zügen, wobei der Morphingehalt einiger Tinkturen des Großhandels bestimmt und die Beständigkeit des Morphingehaltes bei einer längeren Aufbewahrung der Tinkturen geprüft wurde. Die Untersuchungsergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen. — Das Verf. des D.A.B. 5 ist zwar einwandfrei und elegant, läßt sich aber noch beträchtlich vereinfachen. Auf Grund der Vorschläge von WIEBELITZ, FRERICHS u. DECKER und E. RICHTER, sowie auf Grund eigener Erfahrungen schlagen Vff. folgende Arbeitsweise vor. 50 g Opiumtinktur dampft man auf 15 g ein, verdünnt mit W. auf 38 g, fügt unter Umschwenken 2 cem einer Mischung von 17 g Ammoniakflüssigkeit u. 83 g W. hinzu, filtriert sofort durch ein trockenes Faltenfilter von 10 cm Durchmesser in ein Kölbchen u. setzt zu 32 cem Filtrat = 40 g Opiumtinktur unter Umschwenken 10 cem Essigester und 5 cem einer Mischung aus 17 g  $\text{NH}_3$  und 83 g W. hinzu, verschließt das Kölbchen, schüttelt den Inhalt 10 Min. tüchtig durch, fügt noch 20 cem Essigester zu und läßt unter zeitweiligem, leichtem Umschwenken eine Viertelstunde stehen. Alsdann bringt man zuerst die Essigesterschicht möglichst vollständig auf ein glattes Filter von 8 cm Durchmesser, gibt zu der im Kölbchen zurückgebliebenen wss. Fl. nochmals 10 cem Essigester, bewegt die Mischung einige Augenblicke lang und bringt zunächst wieder die Essigesterschicht auf das Filter. Nach dem Ablaufen der äth. Fl. gibt man die wss. Lsg., ohne auf die an den Wandungen des Kölbchens haftenden Krystalle Rücksicht zu nehmen, auf das Filter und spült dieses und das Kölbchen mindestens fünfmal mit je 5 cem mit Ä. gesättigtem W. nach. Nachdem das Filter vollständig abgetropft ist, bringt man das Morphin noch feucht samt Filter in eine etwa 200 cem fassende Flasche aus weißem Glase, löst das im Kölbchen verbliebene Morphin in 25 cem  $\frac{1}{10}$ -n. HCl, spült den Kölbcheninhalt mit 50 cem W. in die Flasche und titriert nach Zusatz von Ä. u. Jodeosin in üblicher Weise mit  $\frac{1}{10}$ -n. Kalilauge. Aus der Anzahl der zur Sättigung des Morphins verbrauchten cem  $\frac{1}{10}$ -n. HCl ergibt sich durch Multiplikation mit 0,07125 der Morphingehalt in 100 g Opiumtinktur. 1 cem  $\frac{1}{10}$ -n. HCl = 0,02852 g Morphin.

Von den Verf., welche auf der Verwendung von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  beruhen, ist dasjenige der Pharm. Nederl. IV. am brauchbarsten, wenn es in der geeigneten Weise verbessert wird. Eine solche zweckmäßig abgeänderte Arbeitsweise wird von den Vff. gleichfalls ausführlich mitgeteilt. — Längere Zeit aufbewahrte Opiumtinkturen, die stark abgesetzt hatten, ließen zwar einen unverkennbaren Rückgang im Morphingehalt erkennen, welcher der Menge des Bodensatzes entsprach, doch ist dieser Rückgang so unbedeutend, daß er vernachlässigt werden kann. (Apoth.-Ztg. 30. 213—14. 21/4.; 219—20. 24/4.; 226—27. 28/4.; 232—34. 1/5.) DÜSTERBEHN.

**G. Romijn**, *Die Bestimmung des Oxychlorids und der freien Säure im Liquor ferri sesquichlorati*. Nach der Vorschrift der niederländischen Pharmakopöe soll 1 cem Eisenchloridlsg., D. 1,470—1,482, mit 4 cem W. zum Sieden erhitzt und eine Minute darin erhalten, nach dem Erkalten eine Trübung zeigen. Auch die Fassung der Prüfungsmethode des D.A.B. für das gleiche Präparat ist nicht genau. Um ein objektiv genaues Ergebnis zu erhalten, verfährt Vf. zur Best. des Oxychlorids und der freien S. wie folgt. — Benutzt wird eine Lsg. von 25 g Thiosulfat in W. ad 100 cem und ein Gemisch von 1 g Kupferchlorid mit 49 g bei 100° getrockneter l. Stärke (KAHLBAUM). Man versetzt 2 cem Eisenchloridlsg. mit der abgekühlten Lsg. von 0,5 g Kupferchloridstärke in 50 cem W. und 5 cem Thiosulfatlsg. und titriert das Gemisch nach eingetretener Entfärbung mit  $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge in Ggw. von Methylorange-Methylenblaulsg. Zur Neutralisation sollen nicht mehr als 1,2 cem  $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge erforderlich sein. Falls die Mischung alkal. reagiert, versetzt man eine neue Probe zuvor mit 1 cem  $\frac{1}{10}$ -n. HCl; das Gemisch muß nunmehr sauer reagieren. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 25. 142—45. [17/1.] s'Hertogenbosch, Holland.)  
DÜSTERBEHN.

**Constantin Kollo**, *Über eine Abänderung des Verfahrens zur Bestimmung des Trockenextraktes in den pharmazeutischen Präparaten*. Man schneidet sich etwa 4 cm breite Streifen Filtrierpapier, rollt dieselben zylindrisch auf, stellt sie in ein 4,5—6 cm weites und 5—6 cm hohes Wägegglas, trocknet das Ganze bei 100°, läßt über  $H_2SO_4$  erkalten u. wägt. Hierauf läßt man aus einer Pipette ca. 10 cem der zu analysierenden Fl. auf die Papierzylinder tropfen, ohne daß die Fl. auf den Boden oder an die Wandungen des Glases gelangt, wägt, erhitzt das Gläschen zuerst auf dem Wasserbade, darauf im Trockenschranke bei 100°, läßt erkalten u. wägt. Die Best. erfordert 1 $\frac{1}{2}$ —2 Stdn. Das Verf. kann auch zur Best. des Wassergehaltes in den dicken Extrakten dienen. Für diesen Zweck löst man die abgewogene Menge Extrakt zuerst in A., verd. A. oder W. und verfährt dann mit der Lsg. wie oben. Auch zur Best. des Trockenextraktes im Harn kann diese Methode dienen. Will man mit der gleichen Probe den Aschengehalt bestimmen, so muß man den Aschengehalt des Filtrierpapiers ermitteln und in Rechnung stellen. (Bulet. Societ. de Ştiinţe din Bucureşti 17. 23—25. Jan.—März. [Febr.] Bukarest.)  
DÜSTERBEHN.

**Kurt Trottner**, *Beitrag zur Qualitätsbestimmung von Insektenpulver*. Vf. macht darauf aufmerksam, daß man durch Zählen der Pollenkörner in 1 mg Insektenpulver Handelsware aus geschlossenen, halbgeschlossenen und geöffneten Blüten unterscheiden kann, soweit es sich dabei um anderweitig nicht verfälschte Pulver handelt. Zu diesen Unterss. eignet sich sehr gut die von HARTWICH und WICHMANN (Arch. der Pharm. 250. 452; C. 1912. II. 1695) angegebene Zählkammer, doch kann man an ihrer Stelle auch einen vom Vf. beschriebenen Hilfsapp., welchen man selbst herstellen kann, benutzen. Gutes Insektenpulver aus wirklich geschlossenen Blüten soll nach den Erfahrungen des Vfs. nicht weniger als 2000 Pollenkörner in 1 mg Pulver enthalten. Als minderwertig sind stets solche Pulver zu betrachten, welche weniger als 1000 Pollenkörner in 1 mg aufweisen. (Arch. d. Pharm. 253. 92—102. 22/5. [24/1.] Tübingen. Pharmakogn. Inst. d. Univ.)  
DÜSTERBEHN.

## Patente.

Kl. 10 b. Nr. 284402 vom 3/2. 1914. [27/5. 1915].

Carl Dinse, Neu Elmenhorst, Kr. Grimmen, *Verfahren der Herstellung künst-*

lichen Anheiz- oder Brennstoffes aus Asche und Mineralölen oder deren Rückständen, dadurch gekennzeichnet, daß ein Brei aus Asche, Petroleum und fein verteilten Sägespänen mit so viel kochendem Paraffin versetzt wird, daß eine festwerdende M. entsteht.

**Kl. 12a. Nr. 284312** vom 20/2. 1914. [19/5. 1915].

**Johannes von Kruszewski**, Berlin, *Vorrichtung zum Filtrieren kolloidaler Stoffe mittels zweier oder mehrerer hintereinandergeschalteter feinmaschiger Siebe oder feingelochter Bleche*. Es werden die Siebe so aufeinandergelegt, daß zwischen ihnen nur capillare Zwischenräume von möglichst gleichmäßiger Dicke verbleiben.

**Kl. 12h. Nr. 284341** vom 17/3. 1911. [20/5. 1915].

**Hugo Andriessens** und **Julius Scheidemantel**, München, *Verfahren zur Durchführung chemischer Gasreaktionen mit Hilfe eines verbreiterten Lichtbogens*. Es wird der Lichtbogen zwischen Elektrodenenden, deren Verbindungslinie parallel zur Achse eines Magnetfeldes liegt, durch mechanisches Verblasen über eine scharf gebogene Bahn geleitet, wodurch erst die magnetische Beeinflussung zur B. möglichst langer, nicht rotierender Lichtbögen über eine möglichst kleine Reaktionsfläche erfolgt, und wobei die zur Rk. dienenden Gase oder Gasgemische durch die Fläche hindurchgeleitet oder auch quer zu derselben geführt werden.

**Kl. 12i. Nr. 284398** vom 29/10. 1911. [19/5. 1915].

**Ferdinand Moritz Meyer**, Saarbrücken, *Verfahren zur ununterbrochenen Herstellung von Bariumsulfid aus Bariumsulfat*, dadurch gekennzeichnet, daß Bariumsulfat im Gemisch mit Kohle in einen Drehrohrofen von derselben Seite wie die Brenngase eingeführt wird, so daß Reduktionsgut und Feuergase sich in gleicher Richtung bewegen.

**Kl. 12i. Nr. 284022** vom 16/8. 1913. [21/5. 1915.]

**Gesellschaft für chemische Industrie in Basel**, Basel, Schweiz, *Verfahren zur Elektrolyse von Flüssigkeiten, insbesondere von Alkalichloridlösungen, unter Benutzung röhrenförmiger Filterelektroden-elemente*, dadurch gekennzeichnet, daß sowohl Stromlinien wie auch Elektrolytflüssigkeit in zueinander annähernd paralleler u. auf der gesamten Filterfläche zu dieser möglichst senkrechter, d. h. radialer Richtung in die Rohrelemente ein- oder aus ihnen austreten.

**Kl. 12m. Nr. 284258** vom 4/10. 1914. [14/5. 1915].

**Elektrochemische Werke, G. m. b. H.**, Berlin, und **Otto Dreibrodt**, Bitterfeld, *Verfahren zur Darstellung fehlerfreier künstlicher oder synthetischer Edelsteine*. Der im Schmelzprozeß entstehende Tropfen wird während seiner B. in drehende Bewegung versetzt. Die schnelle Verteilung der Schmelze auf der gesamten Oberfläche durch die Rotation bedingt ein leichtes Entweichen der Gasblasen, und die eventuell auftretende Streifung kann nur geradlinig sein. Die optische Achse orientiert sich hierbei in der Hauptsache so, daß sie entweder in der Richtung der Rotationsachse oder senkrecht dazu zu finden ist, was für den Schleifer besonderen Wert hat.

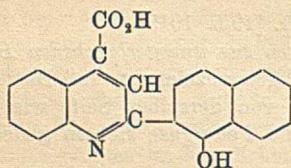
**Kl. 12o. Nr. 284231** vom 9/6. 1912. [14/5. 1915].

**Chemische Fabrik von Heyden**, Akt.-Ges., Radebeul b. Dresden, *Verfahren zur Darstellung von Stickstoffsubstitutionsprodukten der Aminoderivate primärer und sekundärer aromatischer Stibinsäuren und ihrer Derivate*, dadurch gekennzeichnet, daß man in die Aminogruppe Acyl-, Alkyl-, Aryl- oder Aldehydreste einführt. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. von Benzolsulfo-p-aminophenylstibin-

säure (schwach gefärbtes Pulver, unl. in W. und in wss. SS., ll. in Alkalien), von *Acetyl-m-aminophenylstibinsäure* (schwach gefärbtes Pulver, ll. in Alkalien) aus *m,m'*-*Diacetylamino*stibinobenzol (gelbes Pulver, in W. u. organ. Lösungsmitteln unl.) aus *m,m'*-Diaminostibinobenzol u. von *o-Oxybenzylidin-p-aminophenylstibinsäure* (gelbes Pulver, ll. in Alkalien) aus *p-aminophenylstibinsäurem* Natrium, Salicylaldehyd und Essigsäure. — Die neuen Verbb. sollen in der Therapie Verwendung finden oder zur Herst. therapeutisch wertvoller Stoffe dienen.

Kl. 12p. Nr. 284232 vom 19/6. 1914. [15/5. 1915.]

**Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, Verfahren zur Darstellung von 2-Naphthylchinolin-4-carbonsäuren.** Das Verf. besteht darin, daß man entweder *Isatin* oder *Methylisatin* mit *Acetonaphthonen* oder deren Kernsubstitutionsprodd. in alkal. Lsg. oder Anilin oder dessen Derivate mit *Brenztraubensäure* und *Naphthaldehyden* kondensiert. — *2,1'-Naphthylchinolin-4-carbonsäure* aus *Isatin* und  $\alpha$ -*Acetonaphthon* oder aus *Anilin*,  $\alpha$ -*Naphthaldehyd* und *Brenztraubensäure*, kristallisiert in gelbroten Nadeln, F. 198°; in Bzl. und Essigester unl., in A. ll. — *2,2'-Naphthylchinolin-4-carbonsäure*, aus *Isatin* u.  $\beta$ -*Acetonaphthon*, bildet gelbe Krystalle, F. 234°, in A., Essigester und verd. Alkalien ll., in Bzl. unl. — Aus *5-Methylisatin* u.  $\beta$ -*Acetonaphthon* oder aus *p-Toluidin*,  $\beta$ -*Naphthaldehyd* und *Brenztraubensäure* wird *6-Methyl-2,2'-naphthylchinolin-4-carbonsäure* erhalten, F. 249°; in A. und Essigester l., in Ä. und Bzl. unl. — Die aus *Isatin* und *2-Acetyl-1-oxynaphthalin* dargestellte *2,1'-Oxynaphthylchinolin-4-carbonsäure* (nebensteh. Formel) schm. bei 295°; sie ist l. in A., Ä., Essigester und Bzl. — Im Gegensatz zur *2-Phenylchinolin-4-carbonsäure* wird bei der therapeutischen Anwendung der betreffenden *2-Naphthylchinolin-4-carbonsäure* bei stark vermehrter Harnsäureausscheidung ein klarer Urin entleert.



Kl. 12p. Nr. 284234 vom 17/12. 1913. [17/5. 1915.]

**Karl Heinrich Schmitz, Breslau, Verfahren zur Darstellung von Gold-N-Alkylhexamethylentetraminhalogencyaniden,** dadurch gekennzeichnet, daß man auf Doppelverbb. aus *Hexamethylentetraminalkylcyaniden* und *Goldcyaniden* der allgemeinen Formeln:  $C_6H_{12}N_4 \cdot \text{Alkyl} \cdot \text{CN} \cdot \text{Au}^I \text{CN}$  und  $C_6H_{12}N_4 \cdot \text{Alkyl} \cdot \text{CN} \cdot \text{Au}^{III}(\text{CN})_2$  freies Halogen einwirken läßt, oder daß man die Kaliumgoldhalogencyanide von der Zusammensetzung  $\text{KAu}(\text{CN})_2 \text{Halog.}_2$  mit Salzen der Hexamethylentetraminalkylhydroxyde umsetzt. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. der Verb.  $C_6H_{12}N_4 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{Au}(\text{CN})_2 \text{Cl}_2$  (feine gelbliche Nadeln, in W. wl., in A. swl., in Ä. unl.) aus Kaliumgoldcyanchlorid,  $\text{KAu}(\text{CN})_2 \text{Cl}_2$ , und Hexamethylentetraminmethylchlorid, ferner der Verb.  $C_6H_{12}N_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{Au}(\text{CN})_2 \text{Br}_2$  (gelbe Nadeln, in k. W. swl., in A. und Ä. fast unl.) aus N-Äthylhexamethylentetramingoldcyanür,  $C_6H_{12}N_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{Au}(\text{CN})_2$ , u. Bromwasser, sowie der Verb.  $C_6H_{12}N_4 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{J} \cdot 2 \text{J}_2 \cdot \text{C}_6H_{12}N_4 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{Au}(\text{CN})_2$  (rotviolette Blättchen, in k. W. fast unl.) aus Kaliumgoldchloreycanid u. Hexamethylentetraminmethyljodid oder aus Methylhexamethylentetramingoldcyanür oder Methylhexamethylentetramingoldcyanid einer Lsg. von Jod in Jodkalium. Die neuen Goldverbb. sollen zur Bekämpfung von Infektionskrankheiten dienen.

Kl. 22e. Nr. 284317 vom 23/10. 1913. [20/5. 1915.]

(Zus.-Pat. zu Nr. 283726; C. 1915. I. 1238.)

**Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Darstellung von Derivaten der Indirubine.** Man gelangt zu den gleichen Prodd.

wie bei dem Verf. des Hauptpatents, wenn man statt der Indirubine die alkal. Lsgg. der *Leukoindirubine* mit Hydroxylamin in Rk. bringt. Die Patentschrift enthielt ein Beispiel für die Anwendung von *Leukoindirubin*.

**Kl. 23a. Nr. 284410** vom 3/12. 1913. [21/5. 1915].

**Chemische Fabrik von Heyden, Akt.-Ges., Radebeul bei Dresden, Verfahren zum Extrahieren von Fettstoffen aller Art, Kohlenwasserstoffen, Schwefel od. dgl.** Es wurde gefunden, daß man die Extraktion vieler Substanzen sehr zweckmäßig ausführen kann, indem man die neutralen Phosphorsäureester der Phenole u. substituierten Phenole, insbesondere das billige flüssige Trikresylphosphat, aus Rohkresol und aus Chlorkresolen als Extraktionsmittel benutzt. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Extraktion von *Schwefel, Paraffin und Erdwachs* mit Hilfe von *Trikresylphosphat*. Dieses löst aus schwefelhaltigem Kautschuk den Schwefel, während der Kautschuk ungelöst als elastische M. zurückbleibt.

**Kl. 30h. Nr. 284319** vom 1/3. 1914. [19/5. 1915].

**Kalle & Co., Aktiengesellschaft, Biebrich a. Rh., Verfahren zur Darstellung haltbarer Präparate aus Organosolen und Fettkörpern**, darin bestehend, daß man zwecks Erzielung bei gewöhnlicher Temp. fester oder nahezu fester Prodd. die Kolloide in Glycerinestern gesättigter Fettsäuren oder in solchen Fetten löst oder emulgiert, die nur wenig Glyceride ungesättigter SS. enthalten, und daß man den erforderlichen Grad der Leichtschmelzbarkeit nötigenfalls dadurch bewirkt, daß man dem Fett geeignete, an sich selbst indifferente Stoffe, wie Caprinäther o. dgl., zufügt.

**Kl. 48b. Nr. 284067** vom 29/8. 1911. [8/5. 1915].

(Zus.-Pat. zu Nr. 282899; C. 1915. I. 775.)

**Emil Fritsch, Niederlöbnitz-Kötzschenbroda, Paste für das Verfahren zur Herstellung von Aluminiumüberzügen auf Blech**, bestehend aus Aluminiumpulver im Gemisch mit den weit niedriger als Aluminium schmelzenden Wismutlegierungen und zweckmäßig etwas Manganpulver als metallischen Bindemitteln und mit organischen, die B. einer aufwalzbaren Paste ermöglichenden Stoffen, wie Kopal, Wachs o. dgl., deren Verdampfungspunkt unter dem F. des Aluminiums liegt.

**Kl. 53a. Nr. 284374** vom 19/2. 1910. [21/5. 1915].

(Zus.-Pat. zu Nr. 276014.)

**Louis Klein, Straßburg, Els., Verfahren zur Herstellung koffeinfreier Kaffeebohnen.** Zur Entziehung des Koffeins wird ein Gemisch von zwei oder mehreren Alkalien oder alkalisch wirkenden Mitteln benutzt.

**Kl. 53g. Nr. 282591** vom 30/6. 1912. [15/5. 1915].

**Mieczyslaw von Wierusz-Kowalski, Lemberg, Verfahren zur Herstellung von Futterbriketts aus Heu, Stroh und anderen Futterstoffen**, dadurch gekennzeichnet, daß man Rüben oder eine andere zuckerhaltige Pflanze in zerkleinertem Zustande nach Erwärmung mit W. der Einw. von Alkalien, z. B. von Soda, aussetzt, worauf die erhaltene gallertartige M. nach dem Abkühlen mit S. z. B. Salzsäure, abgestumpft, das Prod. dem Heu, Stroh o. dgl. als Bindemittel zugesetzt und die Mischung in üblicher Weise in Brikettform übergeführt wird.

**Kl. 55a. Nr. 284420** vom 5/10. 1913. [22/5. 1915].

**Franz Friedsam, Scheuerfeld b. Betzdorf a. Sieg, Verfahren und Einrichtung zur Erzeugung von Holzschliff für die Papierfabrikation.** Dem Holzschliff wird während seines Entstehens auf dem Schleifstein mineralischer Füllstoff (Kaolin, Talkum, Blanc fixe o. dgl.) zugesetzt.

**Kl. 80b. Nr. 283955** vom 6/11. 1912. [4/5. 1915].

**Ernst Waldemar Jungner**, Kneippbad, Schweden, *Verfahren der gleichzeitigen Erzeugung von Alkalioxyd, Alkalihydroxyd oder Alkalicarbonat und Portlandzement aus alkalihaltigen Mineralien oder Gesteinen mit Kalkzuschlag unter Abdampfen des Alkalis*. Es werden alkalihaltige Feldspate oder andere Alkalialuminosilicatmineralien oder Bergarten oder unvollständig verwitterte Erzeugnisse solcher Bergarten, die die genannten Mineralien enthalten, in pulverförmigem Zustand zusammen mit einer zur B. des Portlandzementklinkers ausreichenden Kalkmenge, vorteilhaft in einer Kohlensäure oder Wasserdampf enthaltenden Atmosphäre, auf eine solche Temp. (wenigstens 1100—1200°) erhitzt, daß das Alkali vom Kalk angetrieben wird, wobei das beim Brennen abgedampfte Alkali aufgefangen wird.

**Kl. 80b. Nr. 284395** vom 21/2. 1914. [22/5. 1915].

**O. Knöfler & Co.**, chemische Fabrik, Berlin-Plötzensee, *Gewinnung poröser und gleichzeitig feuerfester Massen für die flammenlose Oberflächenverbrennung*. Die für die Ausführung der flammenlosen Oberflächenverbrennung benötigten porösen MM. werden aus Zirkonoxyd oder zirkonoxydhaltigen Stoffen hergestellt.

**Kl. 80b. Nr. 284435** vom 4/12. 1913. [22/5. 1915].

**Ludwig Kern**, Hamburg, *Verfahren der Herstellung einer feuerbeständigen, großporigen Masse durch Brennen eines mit verbrennlichen Beimengungen versehenen Gemenges von Silicaten, Tonerde u. dgl. unter starkem Ofenzug*, dadurch gekennzeichnet, daß man in einem an sich bekannten, mit einem vom Rost durch einen Luftraum getrennten Brennraum ausgestatteten Ofen aus dem Ausgangsstoff zunächst die verbrennlichen Teile mit Hilfe eines kräftigen, stark erhitzten, durch ein Gebläse, Schornstein o. dgl. erzeugten Luftstromes gewaltsam verbrennt, darauf das entstandene poröse Gut in ruhender Luft bis zum Garwerden weiterbrennt u. endlich durch nochmaliges Einleiten eines starken, jetzt aber kalten Luftstromes rasch abkühlt.

**Kl. 85a. Nr. 284223** vom 2/9. 1913. [15/5. 1915].

(Zus.-Pat. zu Nr. 283 155; C. 1915. I. 864.)

**Otto Vollmar**, Dresden, *Verfahren zum Enteisenen und Entmanganen von Wasser*, dadurch gekennzeichnet, daß der Raum oberhalb des mit Algen beschickten Filter- oder Klärkörpers unter Vakuum gestellt wird. Es finden alsdann die dem Filter- oder Klärkörper zugeführten Algen günstigere Lebensbedingungen, und die Entmanganung und Enteisenung des Wassers geht intensiver vor sich, so daß größere Geschwindigkeiten erzielt werden können.

**Kl. 85a. Nr. 284224** vom 2/9. 1913. [11/5. 1915].

(Zus.-Pat. zu Nr. 283 155; C. 1915. I. 864, früh. Zus.-Pat. 284 223; s. vorst. Ref.)

**Otto Vollmar**, Dresden, *Verfahren zum Enteisenen und Entmanganen von Wasser*. Es wird der zu klärende Wasserstrom in seinem ganzen Querschnitt in eine größere Zahl Einzelquerschnitte, d. h. in einzelne kleinere Wasserströme, aufgelöst, u. zwar durch Hindurchführen des gesamten Wasserstromes durch Röhrenbündel, Siebe, gelochte oder gezackte Bleche, Hölzer o. dgl., so daß sich die im Wasser befindlichen Algen am Umfang und an den Flächen der die Unterteilung des ganzen Wasserstromes bewirkenden Mittel ansiedeln können, bezw. anhaften. Infolge der Anhaftung der Algen an den Flächen der von dem Wasserstrom durchflossenen Mittel wird eine bessere Entfaltung der Algen zwecks Ausfällens des Mangans bezw. des Eisens erzielt.