

Allgemeine und physikalische Chemie.

Theodore W. Richards, *Der kritische Punkt und die Bedeutung der Größe b in der Gleichung von van der Waals.* (Ztschr. f. anorg. Ch. 92. 1—23. 18/6. — C. 1914. I. 2028.) PFLÜCKE.

I. Traube und F. Köhler, *Über Farbstoffe.* (Vgl. S. 2.) Im Anschluß an die Unterss. über die Umwandlungsgeschwindigkeiten eines Gelatinegels in das Hydrosol unter dem Zusatz von Narkotics, Salzen, Säuren, Basen wurde auch der Einfluß von Farbstoffen untersucht. Folgende Resultate wurden erhalten: Basische Farbstoffe wirken im allgemeinen verzögernd auf die Lösungsgeschwindigkeit und beschleunigend auf die Bildungsgeschwindigkeit eines Gelatinegels. Sie wirken daher entquellend. Meist nimmt das Entquellungsvermögen zu, je kolloider die Farbstoffe sind. Sauere Farbstoffe wirken vielfach beschleunigend auf die Lösungsgeschwindigkeit und verzögernd auf die Bildungsgeschwindigkeit eines Gelatinegels. Sie wirken daher vielfach quellend. Manche Farbstoffe wirken indessen auch entquellend (Rose bengale, Erythrosin, Azurblau). Diffusionsversuche in Gelatine zeigen, daß meist, aber keineswegs immer, die Diffusionsfähigkeit und Diffusionsgeschwindigkeit der Farbstoffe der Permeabilität in Pflanzen parallel geht, daß man aber nicht berechtigt ist, den Permeabilitätsvorgang als einen einfachen Geldiffusionsvorgang aufzufassen, um so weniger, als sich zeigt, daß die Fähigkeit und Geschwindigkeit der Dialyse durch Papierfilter usw. gleichfalls meist der Fähigkeit und Geschwindigkeit der Geldiffusion und Permeabilität parallel gehen. Meist kann man die größere oder geringere Fähigkeit der Geldiffusion und damit das Prinzip der Ultrafiltration als ein Maß der Größe der Kolloidteilchen ansehen, aber keineswegs immer, da entquellende und quellende Stoffe das Milieu ständig verändern. Wie bei den Alkaloiden ist auch bei den Farbstoffen die Dispersität in erster Linie vom Molekulargewicht abhängig. Die Fähigkeit von Farbstoffen, entquellend oder quellend zu wirken, ist ein Faktor, welcher bei der Permeabilitätsfrage besonders zu berücksichtigen ist. Die Quellung begünstigt im allgemeinen die Permeabilität, die Entquellung die Speicherung. Messungen der Oberflächenaktivität von Farbstofflösungen und Feststellungen der Giftigkeit zeigen, daß für basische Farbstoffe gewisse, wenn auch nicht ausschließliche Beziehungen zwischen Oberflächenaktivität und Giftigkeit (gegenüber Blitzfischen und Kaulquappen) bestehen. Auf die Erörterungen über das Zustandekommen der Färbung im allgemeinen sei hingewiesen. (Intern. Ztschr. f. Biol. 2. 197—227. 15/6. [20/4.])
FRANCK.

H. Nordenson, *Zur Frage von der „zerstäubenden“ Wirkung des Lichtes, mit besonderer Rücksicht auf die photographischen Probleme.* Bei Metallen im Vakuum oder in Gasen findet keine Zerstäubung statt. Bei Metallen in Fll. findet in gewissen Fällen Kolloidbildung statt, aber nur auf chemischem Wege. Bei nicht-metallischen Substanzen findet in einigen wenigen Fällen eine Strukturänderung statt. Dies wird aber am einfachsten als das Resultat chemischer Umwandlungen

gedeutet. Eine wahre Lichtzerstreuung existiert also nicht. In der gewöhnlichen photographischen Schicht sind Strukturänderungen bei der Lichtwrkg. nicht nachgewiesen worden und sind auch als sehr unwahrscheinlich zu betrachten. Die auf der Annahme einer Lichtzerstreuung beruhenden Erklärungen des latenten Bildes (besonders des lichtentwickelten Bildes und der Umkehrungserscheinungen) sind deswegen zu verwerfen. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 15. 1—17. Juni. [10/3.] Upsala. Chem. Univ.-Lab.) BYK.

V. F. Hess, *Die Fortschritte der Radioaktivität.* (Vgl. auch C. 1914. I. 1241.) Fortschrittsbericht vom 1. März 1914 bis zum 1. Februar 1915. (Fortschr. der Chemie, Physik u. physik. Chemie 11. 33—42. 1/5. 65—76. 1/6. Wien.) PFLÜCKE.

B. Glocker, *Interferenz der Röntgenstrahlen und Krystallstruktur.* (Vgl. WAGNER und GLOCKER, Physikal. Ztschr. 14. 1232; C. 1915. I. 104.) Wegen der großen Expositionszeiten wurden gleichzeitig je zwei Verss. nebeneinander ausgeführt. Die photographischen Platten waren durch einen Pb-Kasten vor der direkten Strahlung der Röntgenröhre, sowie vor den Sekundärstrahlen geschützt. Die Öffnungsweite mußte eine mittlere sein, um weder allzu große Divergenzen, noch allzu kleine Intensitäten zu erhalten. Um während eines Dauerversuches eine Röhre auswechseln zu können und um die Lage des Ausgangspunktes der Strahlung im im Raume festzuhalten, wurde die Röhre auf Holzschlitten montiert, die Verschiebungen nach drei Richtungen gestatteten, und die richtige Lage des Brennflecks durch Pb-Farbenkreuze fixiert. Nimmt man mit einem an Steinsalz erhaltenen Interferenzstrahl als Strahlungsquelle durch einen zweiten Steinsalzkrystall hindurch ein sekundäres Photogramm auf, so erhält man auf diesem nur eine Auswahl der auf dem primären Photogramm sichtbaren Interferenzpunkte. Es wird durch Berechnung quantitativ nachgewiesen, daß nur diejenigen Punkte erschienen sind, die mit der ausgesandten Wellenlänge, bzw. deren erstem Oberton übereinstimmen. Damit ist erwiesen, daß die in einem Krystallraumgitter abgebeugte Röntgenstrahlung eine monochromatische Strahlung ist. Im Gegensatz dazu kann das von der Röhre emittierte Strahlungsgemisch als weißes Röntgenlicht bezeichnet werden. Außerdem zeigen die Verss., daß zwischen Grundton und erstem Oberton keine erheblichen Intensitätsunterschiede bestehen, daß dagegen der Intensitätsabfall zum zweiten Oberton ganz bedeutend sein muß.

Damit ist die Möglichkeit gegeben, Röntgenstrahlen von einer bestimmten Wellenlänge in genügender Intensität zu erhalten, um auf photographischem Wege die Struktur der Krystalle zu erhärten. Das vom Vf. angewandte Verf. liefert eine direkte Vergleichung der Gitterkonstante zweier Krystalle; hierzu ist nur nötig, die von einem Krystall I ausgesandte Strahlung auf einen anders beschaffenen Krystall II zu leiten und dann das so entstandene Interferenzphotogramm zu berechnen. Die Methode wird auf die Best. der Raumgitter von *Sylvin*, *KBr* und *Flußspat* angewandt. Während das Steinsalzraumgitter zum flächenzentrierten Typus gehört, ist dasjenige des *Sylvins* einfach kubisch; das Verhältnis der Gitterkonstante des ersteren zum letzteren wird bestimmt zu 1:1,122. Das *KBr*-Gitter kann als ein flächenzentriertes Gitter von Bromatomen erklärt werden, das Verhältnis der Gitterkonstante von *NaCl* zu *KBr* ist 1:1,150. Für das *Flußspat*gitter, das ebenfalls zum flächenzentrierten Typus gehört, wurde experimentell ermittelt, daß die Kantenlänge seines Elementarwürfels sich zu der vom *Sylvin* wie 1:0,878 verhält. Das nach dem Vorschlag von W. L. BRAGG durch Einführung 8F-Atomen pro Elementarwürfel sich ergebende Raumgittermodell für *Flußspat* steht mit den Ergebnissen des Vf. in Einklang.

In der benutzten Primärstrahlung sind die kurzen Wellenlängen ebenso wie die

langen nur spärlich vertreten, während das Maximum der photographischen Intensität in einem verhältnismäßig schmalen Wellenlängenintervall enthalten ist. (Ann. der Physik [4] 47. 377—428. 10/6. [31/3.]. München. Physikal. Inst. d. Univ.) BYK.

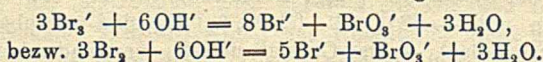
Anorganische Chemie.

J. W. Marden und Vanna Elliott, *Vergleich der relativen Trockenkraft von Schwefelsäure, Calciumchlorid und Aluminiumtrioxyd im gewöhnlichen Scheibler-Exsiccator*. Vergleichende Unterss. mit H_2SO_4 , $CaCl_2$ u. Al_2O_3 [hergestellt durch Fällen von $Al_2(SO_4)_3$ mit NH_3 u. Glühen des Nd.] ergaben, daß bei geringem Feuchtigkeitsgehalte des Trockengutes Al_2O_3 am schwächsten wirkt, bei hohem Feuchtigkeitsgehalte war es den anderen bedeutend überlegen. Die Trockenkraft von H_2SO_4 kann durch mechanische Bewegung erhöht werden. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 7. 320—21. April. [28/1.] Columbia. Missouri-Univ.) GRIMME.

Theodore W. Richards und Clarence L. Speyers, *Die Kompressibilität von Eis*. (Ztschr. f. anorg. Ch. 92. 47—52. 18/6. [7/1.] — C. 1914. I. 1916.) PFLÜCKE.

F. Voltz, *Über die Verwendbarkeit des Selens zu Röntgenstrahlenenergiemessungen*. Aus den vom Vf. ausgeführten Messungen geht hervor, daß Selen zu einwandfreien Röntgenstrahlenenergiemessungen nicht geeignet ist. Man erhält Werte, die von der Zeit und der Unterbrechungsfrequenz stark abhängig sind. Auch spielt die selektive Absorption des Selens bei den Messungen eine erhebliche Rolle. Mit den Messungen an der Selenzelle parallel gehende Ionisationsmessungen bestätigten die Unbrauchbarkeit des Selens für Energiemessungen bei X-Strahlen. (Physikal. Ztschr. 16. 209—12. 1/6. [7/5.]) BUGGE.

Anton Skrabal und Siegfried R. Weberitsch, *Zur Kenntnis der Halogensauerstoffverbindungen. X. Die Kinetik der Bromatbildung aus Brom*. (Forts. von S. 13.) Vf. untersuchte die Kinetik der Bromatbildung:



Die Geschwindigkeit der Bromatbildung steigt mit der Konzentration von Brom und Hydroxylion u. nimmt mit zunehmender Bromkonzentration ab. Die Werte der Potenzexponenten der Konzentrationen variieren mit der Geschwindigkeit. Neutralsalze verzögern. Für die rasche Rk. gilt wahrscheinlich das Zeitgesetz:

$$\frac{-d[Br_3']}{d\mathcal{G}} = k_1 \frac{[OH']}{[Br']^3} [Br_3']^2, \text{ bzw. } \frac{-d[Br_2]}{d\mathcal{G}} = k_1' \frac{[OH']}{[Br']^3} [Br_2]^2$$

und für die langsame Rk.:

$$\frac{-d[Br_3']}{d\mathcal{G}} = k_2 \frac{[OH']^4}{[Br']^7} [Br_3']^3, \text{ bzw. } \frac{-d[Br_2]}{d\mathcal{G}} = k_2' \frac{[OH']^4}{[Br']^4} [Br_2]^3.$$

Der Temperaturkoeffizient der in einer Monophosphat-Biphosphatlg. gemessenen langsamen Rk. ist von der Größenordnung 17. Die Annahmen über die Zeitgesetze gewinnen dadurch an Wahrscheinlichkeit, daß sich aus den Geschwindigkeitskoeffizienten der raschen Rk. u. aus dem der Rk. $HBrO + OH' \rightarrow BrO_3'$ das Brom-Hypobromitgleichgewicht und aus den Koeffizienten der langsamen Rk. und aus dem der Rk. $BrO_3' + Br' + H' \rightarrow Br_2$ das Brom-Bromatgleichgewicht berechnen läßt. (Monatshefte f. Chemie 36. 237—56. 30/4. 1915. [12/11.* 1914.] Graz. Chem. Inst. d. Univ.) GROSCHUFF.

Richard Lorenz, *Neue Untersuchungen über Metallnebel*. (Vgl. Ztschr. f. anorg. Ch. 91. 46; C. 1915. I. 523.) In den zuerst von LORENZ beobachteten, mit *Metallnebeln* gefärbten Salzschnmelzen lassen sich nach dem Erkalten ultramikroskopisch zahllose disperse Teilchen erkennen. Hierdurch ist, wenigstens für den festen Zustand, die kolloidale Natur der LORENZschen Metallnebel erwiesen. Bei Gelegenheit dieser Unterss. konnten optisch leere Krystalle (z. B. von *Bleichlorid*) aus Schmelzflüssen dargestellt werden. Die dispersen Metallteilchen sind in den Krystallen vielfach nach den Symmetrieebenen orientiert. Von besonderem Interesse sind — wegen ihrer Beziehungen zur Theorie des latenten photographischen Bildes — die Erscheinungen, welche an metallnebelhaltigen *Silberchlorid*- und *-bromid*krystallen gefunden wurden. Näheres darüber im Original. Dasselbst auch zahlreiche Photographien. (Physikal. Ztschr. 16. 204—7. 1/6. [13/5.] Frankfurt a. M. Univ. Inst. f. physikal. Chemie. Physik. Verein.) BUGGE.

Gregory Paul Baxter, *Nachforschungen nach einem Alkali-Element von höherem Atomgewicht als Caesium*. (Ztschr. f. anorg. Ch. 92. 24—26. 18/6. [7/1.] — C. 1915. I. 1338.) PFLÜCKE.

Rudolf Vogel, *Über Cer-Magnesium-Legierungen*. (Vgl. Ztschr. f. anorg. Ch. 84. 323; C. 1914. I. 1810.) Vf. schmolz Ce u. Mg zur thermischen u. mkr. Unters. der Legierungen in Kohlengefäßen zusammen. Zur Erzielung homogener Legierung ist kräftiges Umrühren (mit eisernem Rührer) durchaus notwendig. Die Strukturelemente traten auf den Schliften durch Erhitzen an einer Bunsenflamme zur Erzeugung von Anlauffarben deutlich hervor, während Ätzen mit SS., NH_4Cl unzureichend war. Ce und Mg bilden 4 Verb.: Ce_4Mg (endotherm; F. 632°; die Eutektika mit Ce, bezw. CeMg liegen in der Nähe des F. von Ce_4Mg ; bei 497° zerfällt die Verb. in Ce und CeMg); CeMg (F. 738°; bildet Mischkrystalle von 50 bis 62 At.-% Mg mit einem Minimum bei 54 At.-% Mg u. 706°; inkongruenter F. des gesättigten Mischkrystalls mit 62 At.-% Mg 716° bei ca. 60 At.-% Mg); CeMg_2 (F. 780°); CeMg_3 (zerrieselt bei längerem Liegen; gegen h. W. beständig; inkongruenter F. 622° bei ca. 92 At.-% Mg; Eutektikum mit Mg 585° bei ca. 94 At.-% Mg). Legierungen mit 4—22% (20—62 At.-%) Mg sind pyrophor (Maximum bei den CeMg -Mischkrystallen). — Das Ce muß dem Mg verwandtschaftlich viel näher stehen als dem Al, Si, Sn, Pb, Bi. Auf die Übereinstimmung der Formeln ist bei der Frage nach der chemischen Verwandtschaft geringeres Gewicht zu legen als auf die Fähigkeit der Elemente, miteinander Verb. einzugehen (im Sinne der Regel von TAMMANN) u. auf die Festigkeit dieser Verb. (Ztschr. f. anorg. Ch. 91. 277—98. 6/4. [6/2.] Göttingen. Inst. f. physik. Chemie d. Univ.) GROSCHUFF.

S. A. Rankin, *Das ternäre System: Calciumoxyd-Aluminiumoxyd-Silicium-2-oxyd mit optischen Untersuchungen von Fred E. Wright*. (Ztschr. f. anorg. Ch. 92. 213—96. 29/6. [6/2.] — C. 1915. I. 522.) PFLÜCKE.

Gregory Paul Baxter und Olus Jesse Stewart, *Neubestimmung des Atomgewichtes von Praseodym. Die Analyse von Praseodymchlorid*. (Ztschr. f. anorg. Ch. 92. 171—97. 29/6. [30/3.] — C. 1915. I. 1251.) PFLÜCKE.

J. Arvid Hedvall, *Über „Kobaltmagnesiumrot“*. Es wird eine Zusammenstellung der Ergebnisse gegeben, welche der Vf. erzielte bei einer Unters. über den roten Körper, der in ganz ähnlicher Weise erhalten wird wie Rinnansgrün (vgl. Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 5. Nr. 6; C. 1914. I. 1878), wenn man statt Zinkoxyd *Magnesiumoxyd* mit *Kobaltoxydul* glüht. Die Darst. der roten Substanz geschieht

durch starke Erhitzung der Oxyde, die vorher gut miteinander u. mit Flußmittel (KCl) durchgemischt waren. Die Glühungen sind teils im Porzellanofen (1300 bis 1400°), teils im Gebläseofen (ca. 1100°) vorgenommen worden. Je nach dem Molverhältnis $\frac{\text{MgO}}{\text{CoO}}$ entsteht ein Prod. von hell- oder dunkelroter Farbe; es wird, wenn auf 1 CoO 10 MgO kommen, fast weiß. Die meisten dargestellten Massen haben nicht rein rote Farbe, sondern einen Stich ins Braune. Die Krystalle, wie die der Komponenten in regulärer Form krystallisierend, sind sehr winzig und meistens nicht gut ausgebildet. Die häufigsten Ausbildungsformen sind Oktaeder u. Würfeloktaeder mit hohem Brechungsindex. Mit einer etwa 30%ig. Alkohol-Wasserlsg. geht das Auskochen ohne Zers. vor sich. Bei der Homogenitätsprüfung wird man also auf die mikroskopische Methode beschränkt. Eine Kobaltitbildung findet nicht statt. Die Mischkrystalle sind also aus CoO und MgO zusammengesetzt; wahrscheinlich erstreckt sich die Mischbarkeit von 0—100% CoO, sowohl bei 1100, wie bei 1400°. (Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 5. Nr. 13. 1—6. 20/6. 1914. Upsala. Chem. Lab.)

BLOCH.

J. Arvid Hedvall, *Über die Reaktionen zwischen Kobaltoxydul und Aluminiumoxyd bei höheren Temperaturen.* Die beiden Oxyde CoO und Al_2O_3 reagieren miteinander bei verschiedener Hitze, so daß zwei Aluminate entstehen — ein blaues und ein grünes. Die Arbeitsmethoden zur Herst. der beiden Verb. sind etwa dieselben wie in den früher behandelten Oxydsystemen (vg. Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 5. Nr. 6; C. 1914. I. 1878 u. das vorhergeh. Ref.). Das *blaue Aluminat* (*Thénards Blau*, *Kobaltblau*) wird als Farbe auch *Kobaltultramarin* genannt. Der Vf. hatte die beiden Komponenten miteinander und mit KCl gemischt und erhitzt, teils im Gebläseofen bei etwa 1100° (B-Reihe), teils im Porzellanofen bei 1300 bis 1400° (R-Reihe). Das Kobaltblau kann dargestellt werden, wenn die Temp. nicht über ca. 1100° steigt. Die Bildungstemp. liegt jedoch viel niedriger, u. schon bei Rotglühhitze können die ersten Spuren von Kobaltblau beobachtet werden. Das Glühungsprod. wird zuerst mit W. gewaschen, dann mit Chlorwasserstoffsäure. Im Porzellanofen (bei 1300—1400°) wird aus den zur Glühung bereiteten Massen mit einem CoO-Gehalt $>1\text{R}[\text{CoO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3]$ das Kobaltblau nicht gebildet, sondern statt dessen eine grüne oder, wenn der CoO-Gehalt nicht über ca. 51% steigt, eine blaugrüne Substanz. Denselben blaugrünen Körper erhielt Vf. auch manchmal nach 1 oder 2 sukzessiven, kurzen Erhitzungen im Gebläseofen, also bei etwa 1100°. Sind aber die Glühungen im Gebläseofen so vorgenommen, daß jede etwa 2 Stdn. dauert und danach die M. wiederholt mit neuen KCl-Mengen gut durchgemischt wird, so entsteht immer nach Entfernen von KCl u. CoO ein rein blauer Körper, unabhängig von der Zus. der Masse. Dabei hat es sich gezeigt, daß bei jenen, die in Beziehung auf die Formel $\text{CoO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ das Al_2O_3 im Überschuß enthalten, eine entsprechende Menge freies Al_2O_3 vorhanden ist. — Aus den Analysen ist ersichtlich, daß Thénardsblau, Kobaltblau oder Kobaltultramarin, wenn es aus Tonerde und einem Kobaltsalz ohne weitere Zusätze dargestellt wird, aus Kobaltaluminat von der Formel $\text{CoO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ besteht. Diese Verb. ist in gewöhnlichen Mineralsäuren, Basen und anderen Lösungsmitteln unl., wird von KHSO_4 aber leicht zers., ebenso beim Erhitzen mit einer Mischung von 8 Tln. konz. H_2SO_4 und 3 Tln. H_2O in einem geschlossenen Glasrohr bis 210°. Nach dem angewandten Verf. kann das Aluminat nicht in wohlausgebildeten Krystallen erhalten werden.

Nach dem EBELMENSchen Verf. (mit Borsäure als Flußmittel) konnte der Vf. aber die von EBELMEN (Journ. f. prakt. Ch. 43. 477) beobachteten gut ausgebildeten Oktaeder darstellen; doch erhält man nach dieser Methode keine einheitliche analysierbare Substanz; D.¹⁸ 4,57. Die Farbe scheint von gutem Deckvermögen

zu sein. — Wenn die Temp. über 1100° steigt, und der CoO-Gehalt genügend groß ist, so entsteht ein vorher nicht bekanntes *grünes Kobaltaluminat*, $4\text{CoO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$, welches geringe Mengen CoO gel. enthält. Das grüne Aluminat verhält sich chemischen Agenzien gegenüber wie das blaue. Die Auflösung geschieht in analoger Weise. Es ließ sich nicht feststellen, ob die Substanz kristallinisch ist; die Körner sind nicht doppelbrechend; D.¹⁸ 4,80. (Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 5. Nr. 16. 1.—10. [30/12.] 1914. Upsala Chem. Lab.)

BLOCH.

Organische Chemie.

George A. Burrell und I. W. Robertson, *Der Einfluß von Temperatur und Druck auf die Explosivität von Methan-Luftgemischen*. Bei einer Anfangstemp. von 500° ist die unterste Grenze zur vollständigen Verbrennung eines Methan-Luftgemisches 3,75—4,00% CH_4 . Fallende Temp. erhöht die Grenze, welche bei Zimmertemp. 5,5% beträgt. Steigerung des Druckes hat keinen großen Einfluß auf die Explosivität. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 7. 417—19. April 1915. [15/12. 1914.] Pittsburgh. Chem. Lab. des Bureau of Mines.)

GRIMME.

Otto von Fürth und Gustav Felsenreich, *Zur Kenntnis der doppelten Bindungen im Cholesterinmoleküle*. Zur Aufklärung der in der Literatur vorhandenen Widersprüche bezüglich einer zweiten, „maskierten“ Doppelbindung im Cholesterin werden dieses, sein Dihydroprodukt und der zugehörige KW-stoff Cholestan der Hydrierung nach WILLSTÄTTER und HATT, der Halogenanlagerung und Ozonanlagerung unterzogen. Das erste Verf. lieferte das eindeutige Ergebnis, daß eine Hydrierung über die Umwandlung der Vinyl- in die Äthylgruppe hinaus nicht gelingt. Br wird von Dihydrocholesterin noch annähernd in demselben Ausmaße wie von Cholesterin aufgenommen; der Isolierungsversuch lieferte aber an Stelle des erwarteten Br-Additionsprodukts unverändertes Dihydrocholesterin. Es scheint sich also um ein leicht dissoziabiles Anlagerungsprodukt zu handeln. In bezug auf Ozonanlagerung erwiesen sich Cholesterin, Dihydrocholesterin und Cholestan ziemlich gleichwertig, da sie, je nach Dauer und Intensität der Einw., 1,5—4, bzw. 1,8—4,3 und 1,5—4,8 Mol. aufnahmen. Es kann sich dabei nur um sekundäre Einww. handeln, woraus hervorgeht, daß entgegen der Meinung MOLINARIS die Ozonzahl für Aufschlüsse in der Cholesteringruppe nicht verwertbar ist.

Dihydrocholesterin hat $[\alpha]_D = +23,46^{\circ}$ und gibt, ebenso wie Cholestan, die LIEBERMANN-BURCHHARDTsche Rk., wenn auch blaßgrün und nur unter bestimmten Bedingungen; diese Rk. kann also ihrem Wesen nach nicht durch die Vinylgruppe bedingt sein.

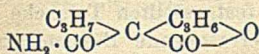
Das nach den Angaben von MAUTHNER hergestellte *Cholestan* scheint nicht einheitlich oder teilweise in ein Stereomeres unwandelbar. (Biochem. Ztschr. 69. 416—47. 7/6. [1/3.])

SPIEGEL.

Emil Fischer und Walter Brieger, *Studien über die Allylpropylcyanessigsäure*. Eine neue Prüfung der Theorie des asymmetrischen Kohlenstoffatoms. Die Vf. haben die bisher unbekannte *Allylpropylcyanessigsäure* sowohl in racemischer wie in optisch-aktiver Form dargestellt. Bei der Reduktion mit Wasserstoff u. Platin verwandelt sich die aktive S. in die inaktive *Dipropylcyanessigsäure*, was mit der Theorie des asymmetrischen Kohlenstoffatoms in Einklang steht. Da früher (LIEBIGS Ann. 402. 381; C. 1914. I. 1070) gezeigt worden ist, daß beim Übergang der aktiven Äthylisopropylmalonamidsäure in Äthylisopropylmalonsäure ebenfalls die optische Aktivität verschwindet, so ist jetzt auf stereochemischer Grundlage in der Gruppe

der Malon- und Cyanessigsäure für je zwei Paare der Verbindungseinheiten des Kohlenstoffes völlige Gleichheit erwiesen. Auf ähnliche Weise wird man wohl auch noch die beiden Paare zueinander in Beziehung setzen u. damit den Beweis für die Gleichheit aller vier Affinitäten des Kohlenstoffatoms führen können.

Experimenteller Teil. *Propylcyanessigsäureäthylester*, $C_8H_{13}O_2N$. Das von HENRY (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences [3] 18. 670) unter diesem Namen beschriebene Präparat ist ein Gemisch von Mono- und Dipropylverb. Aus Cyanessigeste, Propylbromid und Natriumäthylat. Kp_{15} 105—110°, Kp_{765} 222 bis 223° (korr.). — *Propylcyanessigsäure*. Aus dem Äthylester beim Schütteln mit 2-n. Natronlauge bei Zimmertemp. Farbloses Öl, $Kp_{0,2}$ 125—130°. — *d,l-Allylpropylcyanessigsäureäthylester*, $(C_8H_7)(C_8H_7)C(CN)(COOC_2H_5)_2$. Aus Propylcyanessigeste mit Allyljodid und Natriumäthylat in A. bei 50—60°. Farbloses Öl von eigenartigem Geruch. Kp_{15-20} 125—130°, Kp_{755} 241—242° (korr.). — *d,l-Äthylpropylcyanessigsäure*, $C_9H_{13}O_2N$. Aus dem Ester beim Kochen mit alkoh. Kalilauge. Farbloses, zähes Öl. $Kp_{0,15}$ 129—130°, D_{18} 1,102 (fl.). Krystallisiert im Exsiccator allmählich in langen, farblosen Nadeln vom F. ca. 25—35°, die sich an der Luft verflüssigen, swl. in k. W., ll. in organischen Lösungsmitteln. — Pb-Salz. Farblose Nadeln, wl. in W. — NH_4 -Salz. Farblose Nadelchen aus Ä. — Ag-Salz. Farblose Nadeln aus W. $FeCl_3$ färbt die wss.-alkoh. Lsg. der S. rotbraun. — *Dipropylcyanessigsäure*, $C_9H_{15}O_2N = (C_3H_7)_2C(CN)COOH$. Farbloses Öl, $Kp_{0,2}$ 135—140°. Erstarrt bei langem Stehen. Beim Stehen an feuchter Luft oder mit W. entstehen teils rhombenähnliche, teils sechsseitige Tafeln mit 1 Mol. H_2O , F. 49—50°. Zerfließt über P_2O_5 unter Abgabe des W. D_{18} 0,988 (wasserfrei, fl.). — NH_4 -Salz. Farblose Nadelchen aus Ä. Die *d,l-Allylpropylcyanessigsäure* läßt sich am besten mit Brucin in die optisch-aktiven Komponenten spalten. Das Salz der d-Säure krystallisiert zuerst aus. — *d-Allylpropylcyanessigsäure*, $C_9H_{13}O_2N$. Farblose Nadeln oder Prismen aus Ä., F. 42° (korr.). Sublimiert unter 0,5 mm Druck schon bei 36°. $[\alpha]_D^{21} = +18,72^\circ$, in möglichst genau mit NaOH neutralisierter wss. Lsg. (0,2501 g zu 1,8302 g gelöst). $[\alpha]_D^{22} = +7,97^\circ$ in Eg. (0,2161 g zu 2,3757 g gelöst). — *l-Allylpropylcyanessigsäure* wurde nicht ganz rein erhalten. Die *d-Allylpropylcyanessigsäure* liefert bei der Reduktion mit Wasserstoff und Platinmohr inaktive *Dipropylcyanessigsäure* von den oben beschriebenen Eigenschaften. — *d,l-Allylpropylcyanessigsäure* liefert mit konz. Schwefelsäure das Lacton der *Propylcypropylmalonamidsäure*, $C_9H_{15}O_3N$ von nebenstehender Formel. Sechsheitige Platten aus W. oder Ä. + PAe., F. 96—97°, zll. in h. W., sll. in A., Chlf., ll. in k. Bzl. Liefert mit Natronlauge das Salz der *Propylcypropylmalonlactonsäure*. Die freie Lactonsäure bildet ein Öl. — $Ca(C_9H_{13}O_4)_2$. Farblose Krystalle mit 2 Mol. H_2O . *d,l-Allylpropylcyanessigsäure* liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in sodaalkal. Lsg. anscheinend *d,l- α,α -Propylcyanbernsteinsäure*, $C_8H_{11}O_4N = HOOC \cdot CH_2 \cdot C(CN)(C_3H_7)COOH$. Mkr., flächenreiche Krystalle aus Ä. + PAe. F. bei raschem Erhitzen ca. 123° (korr.) unter Zers.; ll. in W., Ä. und A., wl. in Bzl. u. Chlf. In gleicher Weise liefert *d-Allylpropylcyanessigsäure* in alkal. Lsg. anscheinend *d- α,α -Propylcyanbernsteinsäure*. Krystalle (Nadeln oder Prismen) aus Ä. + PAe., F. ca. 123° (korr.) unter Zers. $[\alpha]_D^{18} = -32,0^\circ$ in W. (0,00743 g zu 0,26092 g gelöst. (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 29. 30. 408—22. 17,6. [10/6.*]) POSNER.



Rudolf Witte, Zur Struktur der ultravioletten Absorptionsspektren des Benzols und seiner Monoderivate. Es wird ein einheitliches Messungsmaterial zusammengebracht, das die Absorption in sieben Dampfspektren umfaßt, nämlich Bzl., Toluol, Chlor-, Brom-Benzol, Anilin, Phenol und Anisol; jede Bande hat nur noch einen Messungsfehler von $\pm 0,2$ Angströmeinheiten; für jede Bande ist als wichtige

Charakteristik eine sorgfältige, relative Intensitätsangabe geliefert. Jodbenzol, Nitrobenzol, Benzoesäure sind nicht zu selektiver Absorption zu bringen. Auf Grund dieses Materials wurde zunächst in Bzl. eine neue Gesetzmäßigkeit, die der Längsserien, aufgestellt. Unter Längsserien versteht Vf. solche, die sich über die ganze Länge des Spektrums erstrecken; im Gegensatz dazu bilden homologe Linien der Längsserien Querserien oder Gruppen. Längsserien und Gruppen bauen gemeinschaftlich das Spektrum auf. In den Monoderivaten des Bzl. wurde eine mit der des Bzl. verwandte Struktur, ebenfalls Längsserien in besonderer, stufenartiger Abhängigkeit voneinander, aufgefunden; in allen Monoderivaten ist die Struktur der Absorptionsspektren die gleiche. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 14. 347—92. Juni. Bonn. Physikal. Inst. d. Univ.) BYK.

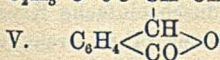
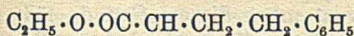
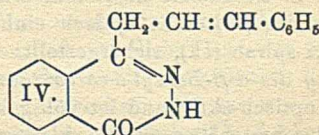
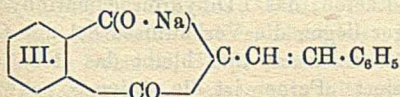
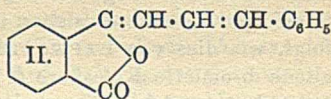
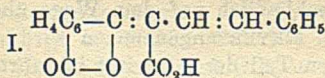
H. Pauly, *Zur Konstitution der Phenolaldehydsalze*. Der Vf. wendet sich gegen eine Bemerkung von HANTZSCH (vgl. S. 136) über die Konstitution von Salzen der Phenolaldehyde, besonders über die isolierten Formen von *Salicylaldehydsalzen*. Tatsächlich ist nichts weiter dargestellt worden, als zwei saure Salze des Salicylaldehyds vom Typus $C_7H_6O_2$, $C_7H_5O_2K(Na)$ und ein neutrales Ammoniumsalz, $C_7H_5O_2, NH_3$, welche im Gegensatz zu den bekannten neutralen gelben Alkalisalzen des Salicylaldehyds farblos sind. Die B. farbloser Salze mit Ammoniakbasen, z. B. auch mit Pyridin, ist bei Phenolderivaten nicht so etwas Seltenes. Für die Farbe der Metallsalze der Phenolaldehyde sind aber ganz andere Faktoren maßgebend, als HANTZSCH annimmt. Die Farbe hängt ab: erstens von dem relativen Zahlenverhältnis zwischen Metallionen u. Phenolgruppen, indem sie mit jenen zunimmt, zweitens von der relativen Stellung der Phenolgruppen zu einander u. zum Formyl am Benzolring. Hierbei hat man es nicht mit so einfachen Gegensätzen in der Farbe zu tun, wie z. B. bei den beiden Formen der Succinylornsteinsäureester (vgl. S. 129), sondern mehr mit staffelförmig sich vollziehenden Änderungen. Keineswegs sind alle freien SS. farblos, u. die Salze der umlagerungsfähigen SS. gefärbt, sondern es gibt ebenso sehr farbige SS., wie unverkennbar farbige Salze von nicht desmotrop veränderlichen SS. (m-Oxybenzaldehyd, m-Oxy-p-methoxybenzaldehyd, m,p-Dioxybenzaldehyd), wie umgekehrt farblose Salze von o-Oxybenzaldehyden, von denen nach HANTZSCH farbige Salze zu erwarten wären (o,p-Dioxybenzaldehyd). Ebenso scheint die Annahme chinoider Formen bei den farbigen Salzen in bedenklichem Widerspruch zu der vom Vf. festgestellten Tatsache zu stehen, daß sich die Färbungen der Salze durch überraschende Beständigkeit gegenüber reduzierenden Wrkgg. auszeichnen; gerade bei den chinoiden Stoffen ist man nicht gewohnt, diese Eigenschaften zu finden. Gegen die Vorstellung, die Umlagerung der Nitrophenole ohne weiteres auf die Phenolaldehyde zu übertragen, spricht weiter der Unterschied im thermischen Effekt bei der Salzbildung der umgelagerten Formen. Die Isonitroform ist wesentlich saurer als die normale, sie ist also auf Grund des Satzes der größten Wärmeentw. im Moment der Salzbildung die bevorzugteste. Ganz anders bei den Phenolaldehyden. Hier würde schon die Umlagerung der Bindungen (Änderung der Valenzfelder) im Benzolkern genügen, um eine Verb. zu erzeugen, welche bei der Neutralisation mehr Wärme frei werden läßt, als das ursprüngliche benzoide Phenol. — Es sprechen also alle diese Umstände so übereinstimmend gegen die Berechtigung der Annahme von Salzformen des chinoiden Typus $O : C_6H_4 : CHO-Me$, daß der Vf. seine Ansicht, die Umlagerungsregel von HANTZSCH sei für die Phenolaldehyde nicht aufrecht zu erhalten, abzuändern nicht in der Lage ist.

Hinsichtlich der Heranziehung der *Valenzelektronentheorie zur Erklärung chromoisomerer Formen* sieht der Vf. keine Schwierigkeit darin, desmotrope Formen, wie die der Succinylornsteinsäureester, in der neuen, die energetischen Verhältnisse

widerspiegelnden Betrachtungsweise darzustellen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 934—37. 29/5. [11/5].)

BLOCH.

W. Borsche und G. Heimbürger, *Über Phthalidenphenylisocrotonsäure*. Wie BORSCHÉ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2708; C. 1914. II. 1312) gezeigt hat, gibt die β -Benzoylpropionsäure in Form ihres Na-Salzes beim Erhitzen mit Phthalsäure- und Essigsäureanhydrid das 1-Phthaliden-3-phenylcrotonlacton. Bei entsprechender Behandlung liefert die Phenylisocrotonsäure die α -Phthalidenphenylisocrotonsäure (I). Diese Säure kann als das Lacton der Enolform der α -Styryl-o-carboxybenzoyl-essigsäure, $\text{CO}_2\text{H}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, aufgefaßt werden. Sie sollte also nach der Aufspaltung des Lactonringes CO_2 verlieren u. sich in die ω -Styryl-acetophenoncarbonsäure, $\text{HO}_2\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, verwandeln. Letztere existiert vielleicht nur in der Enolform $\text{HO}_2\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}(\text{OH}):\text{CH}:\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ und wird sich, aus ihren Salzen in Freiheit gesetzt, zu dem Phthalidenstyrylmethan (II) lactonisieren. Wenn sich auch die Säure in freiem Zustande einige Zeit zu halten scheint, so läßt sie sich doch nicht mit Sicherheit als Keton charakterisieren, sondern gibt bei Verss. in dieser Richtung sogleich Phthalidenstyrylmethan, bezw. Derivate desselben, die keinen Rückschluß auf die Konstitution des Ausgangsmaterials zulassen. Phthalidenstyrylmethan bildet sich in kleinen Mengen bereits bei der Kondensation von Phenylisocrotonsäure und Phthalsäureanhydrid, reichlicher aus fertiger Phthalidenphenylisocrotonsäure beim Erhitzen über den F., sowie beim Kochen mit alkoh. H_2SO_4 . Verss., durch Anlagerung von Na-Methylat oder Na-Äthylat an das Phthalidenstyrylmethan zu beständigen Estern der unbeständigen ω -Styrylacetophenon-o-carbonsäure zu gelangen, zeigen, daß auch diese Ester sehr veränderlich sind. Sie geben den aufgenommenen A. sogleich unter B. der Na-Verb. des 2-Styryl-1,3-diketohydrindons (III) ab.



Phthalidenphenylisocrotonsäure (I). Aus phenylisocrotonsäurem Na, Phthalsäureanhydrid und Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade neben Phthalidenstyrylmethan.

Gelbe Nadeln, F. 252°; wl. in A. u. Chlf, leichter l. in Aceton oder sd. Eg.; wird beim Betupfen mit konz. H_2SO_4 orangefarben. — Kocht man die S. kurze Zeit mit überschüssiger Soda, so erhält man beim Ansäuern gelbe, amorphe Flocken, in denen die ω -Styrylacetophenon-o-carbonsäure (α,ω -Carboxyphenyl- δ -phenyl- α -oxybutadien) vorliegen dürfte. Sie gibt in alkal. Lsg. mit Diazobenzol einen Azokörper, der sich beim Ansäuern in roten, amorphen Flocken absetzt. Mit Phenylcarbaminsäurehydrazid, Hydrazinhydrat und Phenylhydrazin entstehen amorphe Prodd. — Phthalidenstyrylmethan (II). Aus Phthalidenphenylisocrotonsäure beim Erhitzen auf etwa 270° oder beim Kochen mit alkoh. H_2SO_4 . Krystalle aus A. oder Methylalkohol, F. 144—145°; gibt beim Kochen mit W., A. und etwas NaCO_3 ω -Styrylacetophenon-o-carbonsäure. — Dibromid. Aus Phthalidenstyrylmethan u. Br in Chlf. Nadeln aus Essigester, F. 159—160° (Zers.), unl. in Ä., ll. in Chlf., Eg., Essigester. — Verb. $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{ON}_2$ (wahrscheinlich = Formel IV). Aus Phthaliden-

styrylmethan in Eg. mittels 90%ig. Hydrazinhydrat und W. auf dem Wasserbade oder neben etwas Phthalsäurehydrazid beim Erwärmen von Phthalidenphenylisocrotonsäure mit Hydrazinhydrat und A. Krystalle aus A., F. 201°. — *2-Styryl-1,3-diketohydrinden*, $C_{17}H_{14}O_2$ (III.). Beim Erwärmen einer methylalkoh. Suspension von Phthalidenstyrylmethan mit Na-Methylat auf dem Wasserbade. Weiße Nadeln aus A., F. 102°; gibt mit Hydrazinhydrat und Phenylcarbaminsäurehydrazid krystallinische Verb. — α -Phthalidyl- γ -phenylbuttersäureäthylester (V.) Man behandelt α -Phthalidenphenylisocrotonsäure in Sodalsg. mit H in Ggw. von Pd-Kolloid und verestert die rohe Phthalidylphenylbuttersäure mit alkoh. H_2SO_4 . Nadeln aus Lg., F. 68—69°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 966—72. 12/6. [20/5.] Göttingen. Allgem. chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

A. W. Schorger, *Das Harz der Sandfichte*. Das Rohharz der in Florida weit verbreiteten Sandfichte (*Pinus clausa*, Sarg.) gab bei der Analyse einen Gehalt von 18,93% flüchtigem Öl, 72,30% Harz, 6,10% W. und 2,67% mechanischen Verunreinigungen. Das flüchtige Öl zeigte $D_{15}^{20} 0,8723-0,8725$, $n_D^{15} = 1,4767-1,4768$, $\alpha_D^{20} = -22,49$ bis $-22,88$ und bestand aus 10% 1- α -Pinen, 10% 1-Camphen und 75% 1- β -Pinen. Das Harz enthielt 4% Resen, das übrige war in der Hauptsache Abietinsäure. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 7. 321—22. April 1915. [28/12. 1914.] Madison, Wisconsin. Lab. für forstliche Prodd.) GRIMME.

Hermann Leuchs, *Die α -Halogenierung optisch-aktiver Ketone*. (Über Spirane VI.) (5. Mitteilung: s. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2573; C. 1914. II. 1273.) Aus dem Verhalten des rechtsdrehenden α -Benzyl-o-carbonsäure-o-hydrindons gegen Brom (vgl. LEUCHS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2433; C. 1913. II. 1051) hat sich ergeben, daß die Bromierung auch durch unmittelbaren Austausch am α -Kohlenstoffatom erfolgen kann und sicher nicht ausschließlich auf dem Wege über das Enol erfolgt, wie dies von LAPWORTH u. K. H. MEYER angenommen wird. Denn die erhaltene bromierte Ketosäure (I) hat einen Teil der Aktivität bewahrt. Die aktive S. ist damals nicht rein erhalten worden; ihr Vorliegen ist aber durch die Umwandlung in das optisch einheitliche Lacton, das 1-Dihydroisocumarinhydrindon-3,2-spiran (II.), sichergestellt. Günstiger liegen die Verhältnisse bei der Chlorierung des d- β -Benzyl-o-carbonsäurehydrindons. Auch hier bleibt das Reaktionsprod. optisch-aktiv und ist völlig krystallisiert. Ferner ist die aktive S. schwerer l. und schm. höher als die d,l-Form des β -Chlor- β -benzyl-o-carbonsäurehydrindons, die deshalb als inaktives Gemenge aufzufassen ist. Aus diesem Grunde läßt sich die aktive, nach rechts drehende Form der chlorierten S. durch einfache Krystallisation des Rohprod. aus Eg. rein und vollständig gewinnen. Ihre Drehung in Eg. wird zu $+130^\circ$ gefunden, ihr F. liegt bei 173° , während das d,l-Gemenge bei 147° schm., beide unter B. der Lactone. Daß die aktiven, halogensiierten SS. die gleiche Struktur besitzen, wie die das Hauptprod. bildenden inaktiven, geht in dem früheren, wie in dem neueren Falle aus der analogen Umwandlung in Lactone hervor. Als weiterer Beweis kommt das Verhalten der chlorierten d-Säure bei der Reinigung hinzu. Denn der gesamte Überschuß davon krystallisiert aus, solange noch das inaktive Gemenge als Bodenkörper vorhanden ist. Ferner läßt sich, infolge einer Übersättigungserscheinung auch die nach links drehende chlorierte S. isolieren, und durch Mischung gleicher Teile beider Antipoden das bei 147° schm. inaktive Gemenge wieder synthetisieren. Dieselbe Art der Beweisführung läßt sich auch auf die aus beiden SS. durch Sodalsg. darstellbaren Lactone, die Dihydroisocumarinhydrindon-2,3-spirane, übertragen. Gleiche Teile des l-Lactons (F. 177°) und des d-Lactons (177°) geben auch hier das d,l-Gemenge vom F. 154° . Die absolute Größe der optischen Drehung wird durch Ringschließung zum Lacton nicht

erhöht, sondern im Gegenteil von +130 auf -65° gebracht. Die Veränderung ist erheblich; es bleibt aber unentschieden, ob das aktive Lacton der gleichen sterischen Reihe angehört wie die chlorierte Säure.



β-Chlor-*β*-benzyl-*o*-carbonsäure-*α*-hydrindon, C₁₇H₁₃O₃Cl. Aus der S. C₁₇H₁₄O₃ und Cl in Chlf. Rechtwinklige Prismen aus Bzl., schm. bei 146—147°, worauf Abspaltung von HCl und Übergang in das Lacton erfolgt; sll. in Chlf., A., Ä., h. Eg., zl. in k. Eg., ll. in h. Bzl., wl. in h. Lg. Gibt in A. mit AgNO₃ AgCl. Löst sich in wss. Soda und in NH₃, fällt aber sofort als das Lacton aus. — *Rechtsdrehende Form des β-Chlor-β-benzyl-*o*-carbonsäure-*α*-hydrindons*. Man läßt auf die in der früher angegebenen Weise aus dem Brucinsalz des *d*-*β*-Benzyl-*o*-carbonsäurehydrindons erhaltenen Lsg. der freien S. in Chlf. Cl in Chlf. einwirken und krystallisiert die in Eg. schwer l. Anteile des Reaktionsprod. wiederholt aus diesem Lösungsmittel um. Gestreifte Prismen mit Asbestglanz; F. 171—172°; [α]_D²⁰ = +130° (in Eg.), sll. in Aceton, Essigester; zwl. in Chlf. und A., swl. in Bzl.; löst sich zunächst in wss. Sodalsg., gibt aber bald einen Nd. von Lacton. — *Links-drehende Form des β-Chlor-β-benzyl-*o*-carbonsäure-*α*-hydrindons*. F. 173°; [α]_D²⁰ = -129,4°. — *l*-Dihydroisocumarinhydrindon-3,2-spiran, C₁₇H₁₂O₃. Aus der *d*-Säure, C₁₇H₁₃O₃Cl, mittels Sodalsg. Nadeln, F. 177°; [α]_D²⁰ = -65° (in Bzl.). — *d*-Dihydroisocumarinhydrindon-3,2-spiran. Aus der *l*-Säure, C₁₇H₁₃O₃Cl, mittels Sodalsg., F. 177°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 1015—20. 12/6. [27/5.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

A. Windaus und L. Hermanns, Über Cymarin, den wirksamen Bestandteil aus Apocynum cannabinum. Das Cymarin wird nach dem Verf. von TAUB u. FICKE-WIRTH (vgl. auch DRP. 255537; C. 1913. I. 477) aus Radix Apocyni cannabini durch Extrahieren mit sd. CCl₄ u. geeignete Aufarbeitung des Extraktes gewonnen. Während die physiologische Wrkg. des Cymarins ausführlich von IMPENS (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 153. 239; C. 1913. II. 1425) studiert worden ist, liegen Mitteilungen über die chemische Unters. nicht vor. Das Cymarin krystallisiert aus wss. Methylalkohol in Prismen, die je nach der Schnelligkeit des Erhitzens zwischen 130 und 138° aufschäumen u. einen sehr bitteren Geschmack besitzen, u. aus wss. Aceton gleichfalls in Prismen, die von etwa 120° an sintern und einige Grad höher aufschäumen. Dieses Aufschäumen wird durch das Entweichen des Krystalllösungsmittels hervorgerufen u. stellt keinen eigentlichen F. dar. Es ist ll. in A., Chlf., weniger l. in Methylalkohol, wl. in W. und Ä., unl. in PAe. [α]_D²⁰ = +23,5° (1,6470 g Substanz zu 20 cem Chlf. gelöst). Gibt mit konz. H₂SO₄ u. Essigsäureanhydrid die LIEBERMANNsche Cholestolprobe. Liefert mit Benzoldiazoniumchlorid u. NaOH eine tiefviolette Lsg., die mit Essigsäure ziegelrot wird. Reduziert ammoniakalische Ag-Lsg., zeigt mit Nitroprussidnatrium die LEGALSche Probe u. mit eisenhaltiger H₂SO₄ und Eg. die Digitoxinprobe von KELLER und KILIANI. Das aus Methylalkohol krystallisierte Cymarin hat die Zus. C₃₁H₄₈O₁₀ + 1/4 H₂O u. verliert beim Trocknen im Vakuum bei 95° 1 Mol. Methylalkohol u. 1/4 Mol. W.; die aus Aceton erhaltenen Krystalle haben die Zus. C₃₀H₄₆O₁₀ + 1/2 H₂O und halten hartnäckig eine kleine Menge Aceton zurück; beide Präparate weisen nach dem Trocknen im Vakuum bei 95° die Zus. C₃₀H₄₄O₉ auf. Die bei 95° getrocknete Substanz nimmt beim Liegen an der Luft 1 1/4—1 1/2 Mol. W. auf.

Läßt man auf das Cymarin in A. wss. HCl in der Kälte einwirken, so wird es in *Cymarigenin*, das mit dem *Apocynamarin* von MOORE (Journ. Chem. Soc. London 95. 734; C. 1909. II. 41) identisch ist, und in einen Zucker, die *Cymarose*,

gespalten. — *Cymarigenin*, $C_{23}H_{30}O_5$. Tafeln aus wss. Methylalkohol, schm. gegen 177° unter Aufschäumen; der F. ist von der Schnelligkeit des Erhitzens abhängig; ll. in A., Eg., fast unl. in W., Ä., PAe. $[\alpha]_D^{18} = +44,0^\circ$ (0,7330 g Substanz zu 25 cem Methylalkohol gelöst). Schmeckt sehr bitter; zeigt die LIEBERMANNsche Cholestolrk.; reduziert schwach ammoniak. Ag-Lsg. u. bildet mit Diazoniumsalzen Farbstoffe. Das Cymarigenin krystallisiert mit Krystallwasser und besitzt lufttrocken die Zus. $C_{23}H_{30}O_5 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Das Krystallwasser entweicht z. T. schon an trockener Luft, vollständig aber selbst im Vakuum bei 110° nur schwer. Das Cymarigenin verhält sich gegen Alkalien wie ein Lacton. Von den fünf Sauerstoffatomen gehören zwei der Lactongruppe an, ein drittes findet sich als Hydroxyl, was aus der B. eines Monobenzoats hervorgeht. Von den beiden letzten Sauerstoffatomen gehört mindestens eines einer Carboxylgruppe an. Cymarigenin ist in Sodalsg. und k. KOH unl. Beim Erwärmen mit $\frac{1}{10}$ -n. Lauge entsteht das Alkalisalz einer Oxyssäure, die leicht W. abspaltet u. dabei in ein mit dem Cymarigenin isomeres Lacton, das *Isocymarigenin*, übergeht. — *Monobenzoat des Cymarigenins*, $C_{30}H_{38}O_7 + \frac{1}{2}H_2O$. Aus Cymarigenin in Pyridin mittels Benzoylchlorid. Blättchen aus wss. Methylalkohol, F. 230° . — *Anhydrocymarigenin*, $C_{23}H_{28}O_4$. Beim Einleiten von HCl in die Chlf.-Lsg. des Cymarigenins. Krystalle aus A., F. 246° (Zers.); wl. in Methylalkohol. — *Isocymarigin*, $C_{23}H_{30}O_5 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Beim Kochen einer methylalkoh. Lsg. von Cymarigenin mit $\frac{1}{10}$ -n. Lauge und nachfolgendem Ansäuern mit HCl. Blättchen aus verd. Essigsäure, F. 239° ; ll. in A., Chlf., Eg., fast unl. in W., Ä., PAe.; verhält sich gegen Sodalsg. und KOH wie Cymarigenin. — Beim Erhitzen mit starker Lauge werden Cymarigenin und Isocymarigenin in amorphe, gelbgefärbte Prodd. verwandelt. Mit Ketonreagenzien treten Cymarin, Cymarigenin u. Isocymarigenin in Rk. — *Cymarose*, $C_7H_{14}O_4$. Prismen aus Ä. + PAe., Nadeln aus Aceton, F. 88° ; ll. in W., A., Aceton, wl. in Ä., Chlf., unl. in PAe., Bzl.; reduziert in der Wärme FEHLINGsche Lsg.; zers. sich beim Eindampfen mit SS., wobei zunächst Grünfärbung, dann Braunfärbung eintritt. Gibt mit Phenylhydrazin kein Osazon; liefert bei der Oxydation Essigsäure; zeigt die KILIANsche Digitoxoserkk. Enthält eine Methoxylgruppe; ist vielleicht der Methyläther der Digitoxose. — Kocht man das Cymarin mit $\frac{1}{10}$ -n. KOH, so entsteht unter Aufspaltung des Lactonringes die *Cymarinsäure*, $C_{30}H_{46}O_{10} + 2H_2O$. Prismen aus Aceton + W. oder aus Essigester + PAe., F. 168° ; ll. in A., Aceton, Essigester, wl. in W. u. Chlf., unl. in PAe.; l. in h. Sodalsg. Besitzt eine Methoxylgruppe; gibt die KELLER-KILIANsche Digitoxoserkk., sowie die anderen Farbenrkk. des Cymarins. Wird durch Säuren in Cymarose und Isocymarigenin gespalten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 979—90. 12/6. [10/5.] Innsbruck. Inst. f. angew. med. Chem. d. Univ.) SCHMIDT.

A. Windaus und L. Hermanns, *Über die Verwandtschaft des Cymarins mit anderen Herzgiften des Pflanzenreiches*. (Vgl. das vorhergehende Ref.). Wie FEIST (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 2069; C. 1900. II. 535) gezeigt hat, wird das Strophanthin Kombé durch verd. SS. in Strophanthidin und Strophanthobiosemethylläther zerlegt. Strophanthidin und Cymarigenin zeigen nun eine auffallende Ähnlichkeit; sie besitzen beide denselben F. und dasselbe Drehungsvermögen und geben in derselben Weise die LIEBERMANNsche Cholestolprobe. Durch vorsichtiges Behandeln mit Alkalien und nachheriges Ansäuern werden sie in Isomere (Strophanthidinsäurelacton und Isocymarigenin) verwandelt, die beide den gleichen F. besitzen. Dieser Übereinstimmung sollen auch Verschiedenheiten gegenüberstehen. So erteilt FEIST dem Strophanthidin die Formel $C_{27}H_{38}O_7$, während dem Cymarigenin die Formel $C_{23}H_{30}O_5$ zukommt; ferner weichen die von FEIST bei der Titration erhaltenen Werte erheblich von denen der Vff. ab. Schließlich soll das Strophanthidin mit Pyridin und Benzoylchlorid keine Benzoylverb. liefern. Die Vff.

haben einen direkten Vergleich zwischen *Cymarigenin* und *Strophanthidin* durchgeführt. Hiernach verschwinden die scheinbaren Unterschiede der beiden Verbb., ihre Analysenwerte stimmen überein; Strophanthidin gibt ebenso wie Cymarin eine Benzoylverb. Strophanthidin und Cymarigenin sind identisch. Strophanthin Kombé und Cymarin enthalten also dasselbe zuckerfreie Spaltstück und unterscheiden sich nur dadurch, daß dieses in dem einen Fall mit Strophanthobiosemethylläther, in dem anderen Fall mit Digitoxosemethylläther verbunden ist. Für das Strophanthin leitet sich demgemäß aus seinen Spaltstücken die Formel $C_{30}H_{54}O_{15}$ ab.

Kombé-Strophanthidin, $C_{28}H_{30}O_6 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Zeigt nach dem Umkrystallisieren aus wss. Methylalkohol denselben F. und dasselbe Verhalten gegen Lösungsmittel und Reagenzien wie das Cymarigenin. Bei der Titration haben die Vff. wesentlich andere Zahlen erhalten als FEIST; die Differenz ist vermutlich durch die Ausführung bedingt. — Das *Monobenzoat des Strophanthidins*, $C_{30}H_{36}O_7$, wird analog dem des Cymarigenins dargestellt und ist mit diesem identisch. — FEIST erhielt bei der Oxydation des Strophanthidins mit $KMnO_4$ die *Strophanthensäure*, der er die Formel $C_{27}H_{38}O_9$ erteilt. Die Vff. haben diese S. in der gleichen Weise aus Cymarigenin und Strophanthidin dargestellt und schreiben ihr die Formel $C_{23}H_{30}O_8$ zu. — *Dimethylester*, $C_{25}H_{34}O_8$. Aus der S. und Diazomethan in Aceton. Nadeln aus wss. Methylalkohol, F. 214° . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 991—94. 12/6. [10/5.] Innsbruck. Inst. f. angew. med. Chem. d. Univ.)
SCHMIDT.

Erw. Schwenk und Ad. Jolles, *Darstellung des Harnindicans*. II. Mitteilung. Es gelang durch gewisse Abänderungen des Vfs. (Biochem. Ztschr. 68. 347; C. 1915. I. 744), die Ausbeute auf etwa 76% der Theorie zu steigern. Unter den Einzelheiten scheint 2 stündiges Stehen des Gemisches von einer Aufschwemmung der Chlorsulfonsäure (15 g) in nur 50—60 g Pyridin mit Pyridinlösung von 5 g N-Acetindoxyl bei 38° , dann noch etwa 40 Stdn. bei Zimmertemperatur wesentlich. Zur völligen Reinigung des Rohprodukts dient kurzes Aufkochen mit kleinen Mengen W., wodurch das KCl völlig entfernt wird, zuletzt Krystallisation des fein gepulverten Präparats aus 96%ig. A. (Biochem. Ztschr. 69. 467—70. 7/6. [3/3.]

SPIEGEL.

George Barger und Walter William Starling, *Blaue Adsorptionsverbindungen des Jods*. Teil II u. III. *Derivate des α - und γ -Pyrons*. (Teil I.: Journ. Chem. Soc. London 101. 1394; C. 1912. II. 1520.) Außer den schon behandelten natürlichen Stoffen bilden auch zahlreiche synthetische Verbb. blaue Jodadditionsverbb., bei denen sich ein Zusammenhang zwischen dem Jodaufnahmevermögen und der Konstitution erkennen läßt. Die Additionsprodd. sind entweder Mischkrystalle oder sogenannte Adsorptionsverbb. von amorphen oder kolloiden organischen Stoffen; sie entstehen nur im Zustande molekularer Dispersion, da bei festen Stoffen die Diffusionsgeschwindigkeit wohl zu klein ist. Zur Darst. der Additionsverbb. werden die Lsgg. der zu untersuchenden Stoffe in A. oder Eg. in Ggw. von Jod mit W. gefällt. Krystallisierende Stoffe, welche mit Jod keine Mischkrystalle bilden, scheiden sich unter diesen Bedingungen jodfrei ab, oder sie bilden zunächst amorphe Additionsverbb., welche beim Krystallisieren das Jod verlieren. Während alle untersuchten Pyrone im amorphen Zustande Jod absorbieren, bilden nur einige von ihnen mit Jod Mischkrystalle, die durch starken Pleochroismus ausgezeichnet sind, ohne daß hier die Konstitution einen Einfluß zu haben scheint; solche Mischkrystalle können auch aus den gasförmigen Komponenten entstehen. Die Bildung amorpher Additionsverbb. wird durch Kationen beschleunigt, u. zwar um so mehr, je höher deren Wertigkeit ist; der hemmende Einfluß hochwertiger Anionen ist nicht so deutlich. In einigen Fällen wirken SS. günstig; der Einfluß der $[H^+]$ ist ähnlich wie bei der Enzymwrkg., bei der wohl auch Adsorption durch das Sub-

strat erfolgt. Das Adsorptionsvermögen scheint an den Besitz gekreuzter konjugierter Doppelbindungen geknüpft zu sein und wahrscheinlich die Folge von Restvalenz. Arylgruppen begünstigen die Aufnahme von Jod, sie erfolgt dann schon bei viel geringerer J-Konzentration, Isopropyl hemmt sie. Hydroxyl erhöht gelegentlich die Adsorption sehr stark, doch zeigen sich hier ähnliche Verhältnisse wie bei dem Einfluß der Konstitution auf die physiologische Wrkg., die wohl auch von der verschiedenen Adsorption der Stoffe durch die Gewebe abhängt.

Experimentelles. *Cumarin* gibt blaue, pleochroitische Nadeln bei $\frac{1}{500}$ -n., blaßgraue bei $\frac{1}{5000}$, nicht völlig weiße bei $\frac{1}{20000}$ -n. Jodlsg. — *Dicumarin* (3,3'-Dicumaryl): eine vorübergehend beständige Adsorptionsverb. bei $\frac{1}{100}$ -n. J. — *3-Acetylcumarin*, metallischgraue, sehr stark pleochroitische, rhombische oder monokline Tafeln oberhalb $\frac{1}{600}$ -n. J; eine nur während Sekunden beständige blaue Adsorptionsverb. beim schnellen Abkühlen einer konz., alkoh. Lsg. bei $\frac{1}{1000}$ -n. J. — *3-Benzoylcumarin*, pleochroitische, blaue Nadeln bei $\frac{1}{300}$ -n. J. — *Cumarin-3-carbonsäure* gibt Mischkrystalle. — *6-Methylcumarin-3-carbonsäure*, Mischkrystalle oberhalb $\frac{1}{500}$ -n. J; schwarze Adsorptionsverb. beim Abscheiden aus alkal. Lsg. bei $\frac{1}{50}$ -n. J, violett aus A. bei $\frac{1}{3000}$ -n. J. — *4,6-Dimethylcumarin*, unbeständige blaue Adsorptionsverb. bei $\frac{1}{400}$ -n. J. — *7-Oxycumarin*, *7-Oxy-4-methylcumarin*, *7-Oxy-3,4-dimethylcumarin*, *7,8-Dioxycumarin* und *7,8-Dioxy-4-methylcumarin* geben Adsorptionsverb. beim Abscheiden aus konz., alkal. Lsgg.; die Benzoylderivate geben blaue Verb. bei $\frac{1}{100}$ -n. J, nur *7,8-Dibenzoyloxy-4-methylcumarin* gibt blaue Mischkrystalle. — *7-Benzoyloxy-4-methyl-3,4-dihydrocumarin* nimmt kein Jod auf. — *7-Benzoyloxy-3,4-dimethyl-3,4-dihydrocumarin*, sehr kurze Zeit bestehende Adsorptionsverb. bei $\frac{1}{3000}$ -n. J. — *7-Oxy-4-phenylcumarin*, blaue Verb. bei $\frac{1}{1000}$ -n. J, kurze Zeit beständig. — *4,3-β-Naphthapyron*, blaue Ads.-Verb. bei $\frac{1}{7000}$ -n. J sofort; bei $\frac{1}{10000}$ -n. J nach einigen Minuten, doch in Ggw. von 0,01-n. HCl sofort; noch bei $\frac{1}{20000}$ -n. J tritt in saurer Lsg. allmählich Blaufärbung auf. — *4,3-β-Naphthapyron-2-carbonsäure*, bei $\frac{1}{2000}$ -n. J bläuliche Ads.-Verb., die durch 1 Tropfen CaCl_2 -Lsg. dunkel purpurn gefärbt wird; in Leitungswasser noch bei $\frac{1}{10000}$ -n. J deutliche Färbung. — *4-Methyl-1,2-α-naphthapyron*, bei $\frac{1}{5000}$ -n. J nur momentan blau. — *2-Phenyl-4,3-β-naphthapyron*, bei $\frac{1}{1000}$ -n. J dunkelblau nach 30 Minuten in Ggw. von AlCl_3 oder HCl.

2-Phenyl-6-methylpyron, Mischkrystalle bei $\frac{1}{10}$ -n. J, deren B. durch SS. beschleunigt wird. — *2,6-Diphenylpyron*, Ads.-Verb. bis $\frac{1}{20000}$ -n. J. — *Benzo-γ-pyron*, rote Färbung bei $\frac{1}{1000}$ -n. J. — *Benzo-γ-pyron-2-carbonsäure*, rote Färbung bei $\frac{1}{1000}$ -n. J, pleochroitische Nadeln aus w., verd. A.; blaue Ads.-Verb. beim Ansäuern der wss. Lsg. des Na-Salzes. — *6-Methylbenzo-γ-pyron-2-carbonsäure*, blaue, schnell farblos und krystallinisch werdende Ads.-Verb. beim Ansäuern der wss. Lsg. des Na-Salzes. — *7-Methylbenzo-γ-pyron-2-carbonsäure*, schwarze Ads.-Verb. aus konz. Lsg. in Eg. bei $\frac{1}{10}$ -n. J; aus alkal. Lsg. bei $\frac{1}{10000}$ -n. J, weißer, langsam blau werdender, dann farblos krystallisierender Nd. — *8-Methylbenzo-γ-pyron-2-carbonsäure*, aus alkal. Lsg. bis $\frac{1}{10000}$ -n. J Rk. — *6,8-Dimethylbenzo-γ-pyron-2-carbonsäure*, purpurrote Ads.-Verb. aus alkal. Lsg. bei $\frac{1}{1000}$ — $\frac{1}{10000}$ -n. J, eine blaue oberhalb $\frac{1}{500}$ -n. J; in Ggw. von viel KJ ist die Verb. immer rot. — *5-Methyl-8-isopropylbenzo-γ-pyron-2-carbonsäure*, keine blaue Ads.-Verb., bei $\frac{1}{10}$ -n. J brauner, amorpher Nd. — *1,4-α-Naphthapyron*, bei $\frac{1}{20000}$ -n. J schnell verschwindender blauer Schein, bei $\frac{1}{1000}$ -n. J neben farblosen Krystallen langsam verschwindende blaue Flocken; Gelatine wirkt als Schutzkolloid. — *1,4-α-Naphthapyron-2-carbonsäure*, langsame Adsorption aus Eg. bis $\frac{1}{5000}$ -n. J, aus alkal. Lsg. bis $\frac{1}{30000}$ -n. J.

Xanthon, Färbung mit Jod in neutraler Lsg. bis $\frac{1}{500}$ -n., in $\frac{1}{10}$ -n. saurer Lsg. bis $\frac{1}{1000}$ -n. J. — *3-Oxyxanthon*, nur aus alkal. Lsg. schwach purpurne Färbung bei $\frac{1}{200}$ -n. J. — *2-Oxyxanthon*, 2,4- u. 4,6-Dioxyxanthon reagieren mit Jod aus alkoh.

Lsg. bis $\frac{1}{6000}$ -n. J, aus alkal. Lsg. bis $\frac{1}{10000}$ -n. J. — β -Phenonaphthaxanthon, Ads.-Verb. aus neutraler Lsg. bei $\frac{1}{300}$ -n. J, aus saurer Lsg. bis $\frac{1}{5000}$ -n. J. — α -Dinaphthaxanthon, Ads.-Verb. bei $\frac{1}{20000}$ -n. J, in einiger Zeit schon bei $\frac{1}{50000}$ -n. J. — Flavon, blaue Ads.-Verb. bei $\frac{1}{10}$ — $\frac{1}{100}$ -n. J; bei $\frac{1}{4000}$ -n. J farbloser Nd., der sich in blaue Nadeln verwandelt; Mischkrystalle entstehen auch durch Sublimation; SS. begünstigen die B. der Ads.-Verb. und der Mischkrystalle; ähnlich verhalten sich 6- und 7-Methylflavon; 8-Methylflavon, blaue Ads.-Verb., die sich in farblose Krystalle verwandelt; die drei Methylflavone sind in n. HCl 5—10 mal so empfindlich wie in neutraler Lsg.; 5-Methyl-8-isopropylflavon hat eine viel kleinere Affinität für Jod. — 8-Oxyflavon, Färbung in neutraler Lsg. bei $\frac{1}{10}$ -n. J, in saurer Lsg. vorübergehend beständige, blaugrüne Ads.-Verb. bei $\frac{1}{500}$ -n. J. — 3'-Oxyflavon, langsame Rk. aus alkal. Lsg. bei $\frac{1}{8000}$ -n. J; 4'-Oxyflavon, schnelle Rk. bei $\frac{1}{25000}$ -n. J. — 6,4'-Dioxyflavon, vorübergehend bestehende Ads.-Verb. bei $\frac{1}{1000}$ -n. J. — 5,7-Dioxyflavon, in neutraler Lsg. langsam bläulich bei $\frac{1}{10000}$ -n. J, in $\frac{1}{10}$ -n. HCl sofort tiefblau. — 5,7,4'-Trioxyflavon, aus alkal. Lsg. sofort purpurschwarz bei $\frac{1}{2000}$ -n., nach einiger Zeit bei $\frac{1}{5000}$ -n. J. — 7,3',4'-Trioxyflavonol, aus alkal. Lsg. schwarz bei $\frac{1}{10}$ -n., langsam dunkelgrün bei $\frac{1}{100}$ -n. J. — 2',3'-Dimethoxyflavon, keine Rk. — 7,3'-Diäthoxyflavon, purpurbraun bei $\frac{1}{100}$ -n., purpurrot in Blau übergehend bei $\frac{1}{5000}$ -n. J, gelb in Bläulich übergehend bei $\frac{1}{10000}$ -n. J. — Indenoflavon u. α -Naphthflavon sind gegen Jod empfindlicher als Stärke; letzteres gibt in neutraler Lsg. rein blaue Färbungen bis $\frac{1}{80000}$ -n. J, in saurer Lsg. oder in Ggw. mehrwertiger Kationen bis $\frac{1}{100000}$ -n., nach einiger Zeit sogar bis $\frac{1}{150000}$ -n. J. — β -Naphthflavon, keine typische Färbung in neutraler bei $\frac{1}{10}$ -n. J, in saurer Lsg. blau bei $\frac{1}{10000}$ -n. J. — Flavonone mit reduziertem Pyronring sind gegen Jod indifferent.

Thiocumarin, bei $\frac{1}{100}$ — $\frac{1}{1000}$ -n. J dunkler Nd., der in graue Krystalle übergeht. — Thioxanthon wird nicht gefärbt. — Methylthioxanthon, schwarze Ads.-Verb. bei $\frac{1}{10}$ -n. J, rotbraune Lsg. bei $\frac{1}{100}$ -n. J. — 1,4-Dimethylthioxanthon, langsame Adsorption bei $\frac{1}{100}$ -n. J, in Ggw. von CaCl_2 sofort blau. — 2,4-Dimethylthioxanthon, Mischkrystalle bei $\frac{1}{10}$ — $\frac{1}{100}$ -n. J. — Methoxythioxanthon, bei $\frac{1}{100}$ -n. J sofort blau, in Ggw. von Ca^{++} oder H^+ bei $\frac{1}{10000}$ -n. — 1,4-Dimethoxythioxanthon, bald grüne Färbung bei $\frac{1}{30000}$ -n. J, mit CaCl_2 sofort blau. — 2-Oxythioxanthon reagiert bis $\frac{1}{500}$ -n. J; 2-Methyl-(5,6,7,8)-monooxythioxanthone reagieren bis $\frac{1}{10000}$ -n. J. — 1-Oxy-4-äthoxythioxanthon reagiert nicht, Chlormethoxythioxanthon adsorbiert bis $\frac{1}{10000}$ -n. J. — β -Aminonaphthathioxanthon, schmutziggrüne Färbung bis $\frac{1}{1000}$ -n., rotbraune Färbung in Ggw. von H^+ bis $\frac{1}{100000}$ -n. J. — 3,6-Dimethylphenothioxinoxyd, tiefblaue Mischkrystalle bei $\frac{1}{20}$ -n. J. — Naphthathioxin, rotbraune Färbung, die beim Kochen unter B. von Naphthathioxinoxyd blau wird; letzteres bildet auch graue Mischkrystalle bei $\frac{1}{1000}$ -n. J. — Isonaphthathioxinoxyd u. Naphthathioxindioxyd absorbieren Jod nicht.

Thioflavon gibt Mischkrystalle; wird in neutraler Lsg. bei $\frac{1}{1000}$ -n. J sehr langsam, in saurer Lsg. sofort tief blau. — 6-Methylthioflavon reagiert langsam bei $\frac{1}{5000}$ — $\frac{1}{10000}$ -n. J. — 5,8-Dimethylthioflavon, bei $\frac{1}{300}$ -n. J Ads.-Verb., in saurer Lsg. ist die Empfindlichkeit 100 mal so groß; ähnlich verhält sich 6,8-Dimethylthioflavon, das in neutraler Lsg. bis $\frac{1}{200}$ -n. J absorbiert. — 8-Oxythioflavon absorbiert nur in saurer Lsg. bis $\frac{1}{50}$ -n. J. — 6-Methoxythioflavon, in neutraler Lsg. bis $\frac{1}{30000}$ -n., in saurer bis $\frac{1}{50000}$ -n. J. — 8-Methoxythioflavon entsprechend bis $\frac{1}{1000}$ -u. $\frac{1}{5000}$ -n. J. — α -Thionaphthflavon u. β -Thionaphthflavon werden in saurer Lsg. bis $\frac{1}{100000}$ -n. J blau gefärbt. (Journ. Chem. Soc. London 107. 411—24. April 1915. [12/12. 1914.] Surrey. Englefield Green. Royal Holloway College. London. New Cross. GOLDSMITHS' College.)

FRANZ.

Hermann Leuchs und Georg Schwaebel, Oxalsäure und eine Aminosäure, $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_2$, als Spaltstücke der Strychninolon-a-säure. (Über Strychnosalkaloide.

XXIII.) (22. Mittlg. s.: Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 1552; C. 1914. II. 239.) Bei der Zerlegung der Strychninolsäure durch NaOH wird fast nur die α -Form des Strychninols erhalten. Ihr Acetylderivat liefert bei der Oxydation eine als Ba-Salz isolierte $S. C_{21}H_{20}O_8N_2$, die als *Acetylstrychninolon- α -säure* bezeichnet wird. Ist diese S. ebenso wie die entsprechende $S. C_{23}H_{24}O_{10}N_2$ aus Acetylbrucinolon- α entstanden, so muß sie sich als Halbamid der Oxalsäure, $HO_2C \cdot R : N \cdot CO \cdot CO_2H$, ebenso wie diese spalten lassen. Es sind dann neben Essigsäure Oxalsäure und eine Aminosäure, $C_{17}H_{18}O_4N_2$ zu erwarten. Die Hydrolyse mittels wss. HBr bei 100° gibt nun neben Oxalsäure das Hydrobromid einer basischen Verb.; dieses liefert bei der Einw. von k. Methylalkohol und wss. HBr ein Bishydrobromid, das die Zus. $C_{18}H_{20}O_4N_2 \cdot 2HBr$ statt $C_{17}H_{19}O_4N_2 \cdot 2HBr$ hat. Das Bishydrobromid geht beim Übergießen mit Methylalkohol, A. oder W. in ein Monohydrobromid, $C_{18}H_{20}O_4N_2 \cdot HBr$ über. Offenbar findet schon in der Kälte und bei Ggw. von W. eine Veresterung statt. Im Einklang mit dieser Auffassung setzt sich das Salz mit wss. NH_3 sofort unter Amidbildung um. Mit k. Barytwasser wird aus dem vermeintlichen Ester eine Salz, $Ba(C_{17}H_{17}O_4N_2)_2$, erhalten, das nach der Formel durch einfache Verseifung des Esters entstanden zu sein scheint. Auffallend ist dabei, daß die Ausbeute nur etwa die Hälfte der berechneten beträgt, daß das Salz neutral reagiert, und daß es sich weder aus dem unten erwähnten salzsauren, noch aus dem schwefelsauren Salz der Verb. $C_{17}H_{18}O_4N_2$ bildet. Demnach kann bei der Veresterung oder der Verseifung eine Isomerisierung eingetreten sein. Das salzsaure Salz $C_{17}H_{18}O_4N_2 \cdot HCl$ entsteht bei der Spaltung des Ba-Salzes, $Ba \cdot C_{21}H_{18}O_8N_2$, mittels HCl, während das Sulfat durch Umsetzung des HBr-Spaltungsprod. mit H_2SO_4 erhalten wird. Chlorid und Sulfat, die selbst weder durch Barytwasser das oben erwähnte Salz, noch mit NH_3 das Amid liefern, gehen durch Aufnehmen in einem Gemisch von Methylalkohol und wss. HBr in das Hydrobromid, $C_{18}H_{20}O_4N_2 \cdot 2HBr$ über, aus dem jene Stoffe entstehen. Demnach spaltet auch die Bromwasserstoffsäure das Ba-Salz $Ba \cdot C_{21}H_{18}O_8N_2$, in der erwarteten Weise.

Das *Bishydrobromid* $C_{18}H_{20}O_4N_2 \cdot 2HBr$ wird erhalten, wenn man das Salz $Ba \cdot C_{21}H_{18}O_8N_2$ mit HBr auf dem Wasserbade erwärmt u. nach Entfernung der Oxalsäure das Reaktionsprod. mit k. Methylalkohol aufnimmt und wss. HBr (D. 1,47) hinzufügt. Grünliche, wasserhaltige Blättchen, sindert um 225° , zers. sich allmählich bei weiterem Erhitzen; schmeckt stark sauer und bitter, sl. in W., ll. in Methylalkohol, zl. in A., geht in diesen Lsgg. in Monohydrobromid über; ll. in verd. Mineralsäuren und Alkalilauge. — *Monohydrobromid*, $C_{18}H_{20}O_4N_2 \cdot HBr$. Aus dem Bishydrobromid in absol. A. bei 78° . Rechtwinklige, grünliche Prismen aus A., sechseckige Tafeln aus W., schm. beim langsamen Erhitzen bei $258-260^\circ$, beim schnellen Erhitzen kann der F. bis auf 278° steigen; ll. in W. — *Amid der Säure* $C_{17}H_{18}O_4N_2$, $C_{17}H_{19}O_4N_2$. Aus dem Monohydrobromid oder Bishydrobromid mittels 25% ig. wss. NH_3 . Sechseckige Prismen mit 1 Mol. W. aus W., schm. gegen 280° (Zers.). sl. in organischen Lösungsmitteln, ll. in verd. Mineralsäuren; wl. in Essigsäure. — *Nitrat*, $C_{17}H_{19}O_8N_5 \cdot HNO_3$. Oktaeder, die bisweilen mit dem Prisma kombiniert sind; wird durch W. hydrolysiert. — *Verb.* $Ba(C_{17}H_{17}O_4N_2)_2 + 4H_2O$. Aus dem Bishydrobromid in W. mittels Barytwasser. Nadeln, l. in W. mit neutraler Rk. — *Salzsaures Salz der Aminosäure* $C_{17}H_{18}O_4N_2 \cdot C_{17}H_{18}O_4N_2 \cdot HCl$. Aus dem Salz $Ba \cdot C_{21}H_{18}O_8N_2$ mittels HCl auf dem Wasserbade neben Oxalsäure. Schwach grünliche, rechtwinklige Tafeln aus W., sechseckige Säulen aus Methylalkohol, zers. sich gegen 278° ; wl. in h. A., ll. in verd. HCl. Gibt nach dem Hinzufügen von Alkalien mit Phenylisocyanat eine amorphe Ureidosäure. — *Sulfat der Aminosäure* $C_{17}H_{18}O_4N_2$, $C_{17}H_{19}O_4N_2 \cdot H_2SO_4 + H_2O$. Beim Eindampfen des aus dem Ba-Salz und HBr erhaltenen Reaktionsprod. mit H_2SO_4 im Vakuum. Vier- oder sechseckige Blättchen (aus $2\frac{1}{2}$ -n. $H_2SO_4 + A.$); zl. in W.; geht in wss. Lsg.

in ein Sulfat anderer Zus. über. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 1009—15. 12/6. [27/5.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

Physiologische Chemie.

H. J. Hamburger, *Zur Biologie der Phagocyten. Die Bedeutung des Sauerstoffs für die Phagocytose.* Wenn man Phagocyten eine halbe bis 1 Stde. in einer Fl. verweilen läßt, welche man durch Behandlung mit N oder H₂ bis auf geringe Mengen den O₂ entzogen hat, so ist das phagocytäre Vermögen erheblich gesteigert. Dauert der Aufenthalt in der Fl. 4—5 Stdn., so tritt eine Abnahme der Phagocytose ein. Diese Erscheinung gibt eine Erklärung für die vom Vf. beobachtete Steigerung der Phagocytose durch Spuren von Chlf. und anderen lipoidlöslichen Substanzen. Nach VERWORN werden nämlich die Zellen durch die Chloroformnarkose verhindert, den Sauerstoff zu verwerten. Sie sind also durch Spuren von Chloroform im Zustand eines teilweisen O-Mangels, der zu einer Steigerung der Phagocytose führt. (Intern. Ztschr. f. Biol. 2. 227—44. 15/6. [16/4.] Groningen.) FRANCK.

Francesco Maria Marras, *Über die Ektoprotease der Weintraube.* Die Angaben PANTANELLI (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 31. 545; C. 1912. I. 422) über das V. einer Protease im Moste überreifer Trauben schienen im Gegensatz zu denen von FERMI und BUSCAGLIONI (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 5. 125; C. 99. I. 853) zu stehen. Vf. wirft jenem vor, daß er nicht die FERMISCHE Gelatinemethode benutzt habe, die er erst kürzlich (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 74. 505; C. 1915. I. 460) als die empfindlichste nachwies, ohne etwa deren Nichtverwendbarkeit für den vorliegenden Fall zu erweisen. Er hat nun die Verss. mit Traubensaft verschiedenen Reifungsgrades wiederholt und wieder die Abwesenheit einer Ektoprotease in einer mittels dieser Methode nachweisbaren Menge festgestellt, ferner aber durch Kontrollversuche mit Trypsin bei Ggw. von Traubensaft die Empfindlichkeit auch unter diesen Umständen bestätigt. Es ist danach nicht einmal anzunehmen, daß etwa eine vorhandene Protease durch die Ggw. von Tannin usw. verdeckt wird. In einem Nachtrag wird darauf hingewiesen, daß durch die spätere Arbeit PANTANELLI (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 42. 480; C. 1915. I. 613) und durch briefliche Mitteilung desselben an FERMI dessen Schlüsse gleichfalls bestätigt werden. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 43. 641—44. 12/6. Sassari. Hygienisches Inst. der Kgl. Universität.) SPIEGEL.

Helene Nothmann-Zuckermandl, *Physikalisch-chemische Arbeiten auf dem Gebiete der Botanik.* Sammelreferat über die physikalisch-chemische Behandlung der Keimung: Wrkg. der äußeren Faktoren auf die Quellung, Stoffwechselforgänge, Tätigkeit der Enzyme bei Aufbau und Abbau der Substanzen. (Intern. Ztschr. f. Biol. 2. 94—106. 15/6. [28/2.]) FRANCK.

H. Baggesgaard Rasmussen, *Beiträge zur Kenntnis der Alkaloidbildung in den Pflanzen. I. Mitteilung. Orientierende Untersuchungen über den Protein- und Nicotiningehalt der Tabakpflanze während des Wachstums.* Es wurden Pflanzen von *Nicotiana rustica*, ungarischem und virginischem Tabak auf Boden gebaut, der im Herbst des vorangehenden Jahres mit etwa 370 h/kg Stalldünger (etwa 2,8 h/kg N) und 180 h/kg Jauche (etwa 1,3 kg N) per ha gedüngt worden war, ferner im Frühjahr mit 90 kg Chilesalpeter (etwa 13,5 kg N) und 360 kg K₂SO₄; die stark ge-

düngten Sorten erhielten ferner 630 kg Chilesalpeter (etwa 94,5 kg N) per ha. Bestimmt wurden in den von 20 verschiedenen Pflanzen entnommenen Blättern Gesamt-N, Protein-N, Basen-N und Nicotin-N, der letzte nach einem vom Vf. ausgearbeiteten, noch nicht veröffentlichten Verf.

Gehalt an Total-N wechselt während des Wachstums, nimmt nach Verpflanzung mit dem Alter der Pflanze ab. In den unteren Blättern ist er stets am geringsten, in stark gedüngten Sorten stets größer; bei stark gedüngten mittleren Blättern von ungarischem und virginischem Tabak fanden sich Unregelmäßigkeiten. — Gehalt an Protein-N nimmt bei schwach gedüngten Sorten mit dem Alter ab, bei stark gedüngten anscheinend schließlich wieder zu. — Nicotinhalt nimmt während des ganzen Wachstums zu, bei stark gedüngten nicht stärker, aber vielleicht schneller. Mit ihm nimmt auch der Basen-N zu, aber ohne bestimmtes Verhältnis zum Nicotin. — Da die stark gedüngten Pflanzen größer werden, so kann immerhin die Gesamtausbeute an Nicotin für die Flächeneinheit bei ihnen größer sein. Bzgl. des Zusammenhanges von B. der Alkaloide und Proteinspaltung geben die Analyseergebnisse kein sicheres Bild. (Biochem. Ztschr. 69. 461—66. 7/6. [3/3]. Kopenhagen. Pharmazeutische Lehranstalt.) SPIEGEL.

F. Folger, *Über die biologische Verwertung von Acetylglykokoll und Glykokoll-esterchlorhydrat*. Fütterungsverss. mit Acetylglykokoll und Glykokoll-esterchlorhydrat am Phlorrhizinhund. Es wurde in bekannter Weise der „Extrazucker“ nach LUSK berechnet. Die Wrkg. der beiden Mittel ist im großen und ganzen nicht anders als die des Glykokolls. Sie ergeben eigentlich nur eine Zuckerbildung entsprechend $1\frac{1}{2}$ C-Atomen. Indessen erweckt es doch den Anschein, als ob beim Glykokoll-esterchlorhydrat eine reichlichere Ausbeute an Extrazucker erzielt werden könnte, so daß dann die LUSKsche Ansicht besser gestützt würde. (Beitr. Phys. 1. 187—225. 15/6. Physiol. Inst. der Tierärztl. Hochschule. Berlin.) FRANCK.

Luigi d'Amato, *Chemische Veränderungen der Galle bei Leberintoxikationen und ihre Wichtigkeit in der Pathogenese der Gallensteinkrankheit*. Die Verss. wurden an Hunden angestellt, die Galle teils direkt aus der Blase unmittelbar nach Tötung der Tiere, teils aus Fisteln während des Lebens entnommen. Verschiedene bekannte Lebergifte (Mischung von A. und Amylalkohol, Essigsäure, Buttersäure, Kultur von *Bact. coli*) bewirkten eine Erhöhung des Gehaltes an Nucleoprotein, der n. $0,7-1,47\%$ betrug, auf das Fünf- u. Mehrfache, Verminderung der Gallensäuresalze, in geringerem Grade auch des freien u. chemisch gebundenen Cholesterins. Sowohl die Vermehrung der Nucleoproteide als die Verminderung der Gallensalze begünstigen die Ausscheidung von Cholesterin, also die B. von Gallensteinen. (Biochem. Ztschr. 69. 353—63. 7/6. [22/2.] Neapel. I. Medizin. Klinik der Kgl. Univ.) SPIEGEL.

I. Traube und L. Berczeller, *Über Kataphorese von Arzneimitteln*. (Vgl. C. 1914. II. 1060 u. 1115.) Es wird für eine Anzahl reiner und gemischter Arzneimittel durch Tierversuche und namentlich durch Messungen der Oberflächenaktivität gezeigt, daß durch die Kataphorese die Wrkg. von Arzneimitteln in sehr bedeutendem Maße gesteigert wird, auch daß man auf diesem Wege die gemischten Arzneimittel in Einzelkomponenten zerlegen und etwaige schädliche Beimengungen entfernen kann. Die Steigerung der pharmakologischen und toxischen Wrkkg. beruht nicht nur auf der Erhöhung der Konz. durch die endosmotische Wanderung, sondern auch auf Erhöhung der Dispersität, sowie gelegentlich auch wohl auf Ausflockung antagonistisch wirkender Teile. (Intern. Ztschr. f. Biol. 2. 107—17. 15/6. [27/3.]) FRANCK.

Voigt, Berichtigung zum Beitrag: „Über die Verteilung und das Schicksal des kolloiden Silbers im Säugetierkörper. III“. (Biochem. Ztschr. 68. 477; C. 1915. I. 756.) Im Original sind zwei, im Referat nicht wiedergegebene Figuren zu vertauschen. (Biochem. Ztschr. 69. 470. 7/6.) SPIEGEL.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Hans Freund, Die Bereitung keimfreien Trinkwassers im Felde. Im Anschluß an seine kürzlich (Pharm. Zentralhalle 56. 49; C. 1915. I. 696) erschienene Arbeit über diesen Gegenstand berichtet Vf. über das Verf. der Elberfelder Farbenfabriken (DRP. Nr. 260653; C. 1913. II. 112), welches er als sehr empfehlenswert bezeichnet. Das mit Chlorkalk u. Ortizon keimfrei gemachte W. hat einen durchaus normalen, nicht laugenhaften Geschmack. (Pharm. Zentralhalle 56. 212—13. 20/5. Radebeul.)

DÜSTERBEHN.

C. L. Reimer, Über die Verwendung von Trinkwasser mit hohem Gehalte an Chlormagnesium und Magnesiumsulfat zur städtischen Wasserversorgung und über die Wirkung desselben auf den Gesundheitszustand der Einwohner. Die vom Reichsgesundheitsrat für Trinkwasser festgesetzte Maximalgrenze von 110 mg $MgCl_2$ in einem Liter W. hat keine Berechtigung. Die Best. der Geschmacksgrenze ist in einwandfreier Weise nicht durchführbar. Die von verschiedenen Forschern mitgeteilten Zahlen schwanken zwischen 28 und 1500 mg im l. Nach den bisherigen Erfahrungen kann ein W. mit einem Gehalt von 51 mg Magnesium entsprechend 202 mg Chlormagnesium auch dann von vorzüglichem Geschmack sein, wenn das gesamte Mg als Chlorid und Sulfat zugegen ist. Den besonders von TJADEN geäußerten Befürchtungen, daß die fortgesetzte Aufnahme von Mg-haltigem W. gesundheitsschädigend wirken könne, wird der hohe Mg-Gehalt viel gebrauchter Tafelwässer (Apollinaris 141 mg, Hönninger Quelle 228 mg Mg i. l.) entgegengehalten. Ferner wird auf die Leopoldshaller Verhältnisse (vgl. W. GÄRTNER, Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 79. 134; C. 1915. I. 696) verwiesen. (Gesundheitsingenieur 38. 277—80. 12/6. Hann.-Münden.)

BORINSKI.

Tjaden, Kaliabwässer und Oberflächenwasserversorgung der Großstädte. Eine Entgegnung auf die vorstehende Arbeit. Der vom Gesundheitsrat festgesetzte zulässige Maximalgehalt eines Trinkwassers an Chlormagnesium hat seine volle Berechtigung. Die Verhältnisse in Leopoldshall, wo es sich um ein kohlenensäurehaltiges Grundw. von gleichmäßig kühler Temp. handelt, lassen sich nicht auf Bremen, Hamburg und Magdeburg übertragen, welche Flußwasserversorgung besitzen. Die GÄRTNERSchen Unterss. bieten keinen Anhaltspunkt dafür, daß es zulässig ist, mit der Grenzzahl für $MgCl_2$ hinaufzugehen, sie mahnen eher zur Vorsicht und sprechen dafür, daß ein W. von der Zus. des Leopoldshaller für die Verdauungsorgane der Säuglinge nicht gleichgültig ist. — Es folgt ein Nachwort von C. L. REIMER und ein Schlußsatz von TJADEN. (Gesundheitsingenieur 38. 280—87. 12/6. Bremen.)

BORINSKI.

A. Beythien, Über die Verwendung der Benzoesäure als Frischerhaltungsmittel für Nahrungsmittel. Vf. führt aus, daß bei der gegenwärtigen Rechtslage bei Zusatz geringer Benzoesäuremengen, abgesehen von den Vorschriften des Wein- und Brausteuergesetzes, sowie der Milchverordnungen, keine Beanstandung erfolgen wird, wenn eine deutliche Deklaration angebracht ist, daß aber mit einem weitergehenden Verbote gerechnet werden muß. (Pharm. Zentralhalle 56. 211—12. 20/5. Dresden.)

DÜSTERBEHN.

E. Salkowski, *Über die Verwendung des Blutes der Schlachttiere als Nahrungsmittel*. Eine Verwendungsmöglichkeit des Blutes als Nahrungsmittel wäre gegeben, wenn es gelänge, das Blut mit chemischen Mitteln zu konservieren u. die Konservierungsmittel vor dem Gebrauch wieder zu entfernen. Von den untersuchten Substanzen — Toluol, Allylsenöl, Ameisensäure, Formalin, Salicylsäure und Borsäure — kommen nur die drei letzteren in Betracht. Durch Erhitzen des etwa 8 fach verd. Blutes, Kolieren und Abpressen erhält man ein für viele Wirtschaftszwecke verwendbares Koagulum. Die Entfernung des Antisepticums erfolgt durch Verreiben, gründliches Auskochen mit etwa dem 8 fachen W., Abseihen und Abpressen. Eine beschränkte direkte Verwendbarkeit des Blutes läßt sich durch starken Zuckerzusatz erreichen. (Berl. klin. Wchschr. 52. 597—600. 7/6. Berlin. Pathol. Inst. d. Univ.)

BORINSKI.

A. C. Pliester, *Erfahrungen hinsichtlich der Gefrierpunktzahl der Milch kranker Kühe*. Die Unters. der Milch kranker Kühe lieferte im allgemeinen das Ergebnis, daß die Gefrierpunktniedrigung entweder normal bleibt oder erhöht wird. Der Chlorgehalt der Milchproben war etwas höher, das Drehungsvermögen niedriger. Ausschließlich auf Grund einer zu geringen Gefrierpunktsdepression darf nicht auf eine Wässerung der Milch geschlossen werden. (Chemisch Weekblad 12. 354—59. 17/4. Amsterdam.)

SCHÖNFELD.

M. Rubner, *Vom Brot und seinen Eigenschaften*. Betrachtungen über die Herstellung und den Nährwert der nach Ausmahlung und verwendetem Getreide verschiedenen Brotsorten unter besonderer Berücksichtigung der durch den Krieg geschaffenen Verhältnisse. (Dtsch. med. Wochenschr. 41. 517—20. 545—49. 577—79. 13/5. Berlin.)

BORINSKI.

Medizinische Chemie.

W. Stawraky, *Zur Frage nach der fermentativen Tätigkeit des Blutes und der Organgewebe bei Pankreasexstirpation*. II. Mittlg. *Über die Nuclease*. (I. Mittlg. Ztschr. f. physiol. Ch. 89. 381; C. 1914. I. 1681.) Es ist festgestellt, daß bei Erkrankungen des Pankreas oder Störungen seiner innersekretorischen Funktionen die Ausscheidung endogener Harnsäure herabgesetzt, die Ausscheidung exogener Purine bedeutend beschleunigt ist. Wie danach erwartet wurde, ergab sich bei pankreaslosen Hunden im Blute und in Organgewebe eine bedeutende Abnahme der nucleolytischen Wrkg., gemessen an hefenucleinsäurem Na, gegenüber der Norm. (Biochem. Ztschr. 69. 363—69. 7/6. 1915. [6/7. 1914.] Petersburg. Chem. Lab. des Kaiserl. Inst. für experiment. Medizin.)

SPIEGEL

W. Stawraky, *Zur Frage nach der fermentativen Tätigkeit des Blutes und der Organgewebe bei Pankreasexstirpation*. III. Mittlg. *Über die Diastase*. (II. Mittlg. vgl. vorst. Ref.) Die Herabsetzung der diastatischen Energie durch Pankreasexstirpation ist bekannt, ungeklärt die Frage, ob durch kompensatorische Tätigkeit eines anderen Organes der Ausfall ganz oder teilweise ersetzt werden kann. Es wurde deshalb an Hunden, die die Operation längere Zeit überlebten, das amylytische und saccharifizierende Enzym zu verschiedenen Zeiten und in verschiedenen Organen bestimmt. Die bedeutende Abnahme tritt 24—48 Stdn. nach der Operation ein; vom 6. bis 9. Tage läßt sich eine geringe temporäre Steigerung erkennen; zum Verschwinden der diastatischen Wrkg. des Blutes kommt es niemals. Nur in den Rumpfmuskeln findet eine Steigerung statt, am 10. Tage deutlich ausgesprochen, nach mehr als 20 Tagen besonders stark. — Eintritt von Galle in das Blut beein-

flußt dessen Abnahme an diastatischer Wrkg. nicht. (Biochem. Ztschr. 69. 370—88. 7/6. 1915. [6/7. 1914.] Petersburg. Chem. Lab. des Kaiserl. Inst. für experiment. Medizin.) SPIEGEL.

Helmuth Thar und Nina Kotschnew, *Weitere Beiträge zur Kenntnis der Abderhaldenschen Reaktion*. Bei Erweiterung der früheren Verss. (Biochem. Ztschr. 63. 483; C. 1914. II. 427) auf andere Objekte ergab sich folgendes: 1. Placenta-eiweiß wird vom Serum n. Menschen nicht abgebaut. — 2. Serum Gravidar baut Placenta-, Carcinom- und Lungeneiweiß ab. — 3. Placenta-eiweiß wird von Nephritikerserum abgebaut. — 4. Gehirneiweiß wird vom Serum progressiver Paralytiker, nicht aber vom Serum von Geisteskranken (funktionelle Psychose) abgebaut. — 5. Carcinomeiweiß wird vom Serum Carcinomatöser abgebaut. — 6. Placenta- und Lungeneiweiß werden vom Placentarpreßsaft abgebaut, Carcinomeiweiß dagegen nicht. — 7. Die *Ninhydrinreaktion* fällt trotz stattgehabten Abbaus negativ aus, wenn die Konzentration der Abbauprodukte die Empfindlichkeitsgrenze nicht erreicht; wird diese nur durch den Gehalt an Amino-N bedingt, so würde sie sich zu 0,015—0,016 mg N ergeben.

Vf. schließen sich der Ansicht an, daß bei Schwangerschaft sehr wahrscheinlich in die Blutbahn gelangte Placentazellen die Fermente mit sich führen, die den Abbau von Placenta- u. Lungeneiweiß bewirken (vgl. 6), daß es sich also dabei nicht um Abwehrfermente handelt. Besonders betont wird die Kleinheit aller erhaltenen Ausschläge, wonach die klinische Verwertbarkeit abzulehnen ist. (Biochem. Ztschr. 69. 389—402. 7/6. 1915. [6/7. 1914.] Petersburg. Chem. Lab. des Kaiserl. Inst. für experiment. Medizin.) SPIEGEL.

Pharmazeutische Chemie.

G. Siboni, *Über einige unvernünftige Rezeptmischungen mit Natriumbicarbonat*. Sämtliche Arzneibücher fordern die Freiheit des Natriumbicarbonats von Na_2CO_3 und $\text{Na}(\text{OH})$, welche bei Magenleidenden schädlich wirken sollen. Aber gerade die am meisten übliche Verschreibweise, $\text{NaHCO}_3 + \text{MgO}$ macht diese Forderung illusorisch infolge wechselweiser Umsetzung zu Na_2CO_3 und MgCO_3 . In Ggw. von W. entsteht NaOH . Gleichfalls unverträglich ist die Rezeptformel: $\text{NaHCO}_3 + \text{Chininbisulfat}$ infolge B. von Na_2SO_4 . (Boll. Chim. Farm. 54. 225—27. 30/4.) GRIMME.

I. Schlesinger, *Über Terpacid und Terpacidpräparate*. Terpacid ist das auf synthetischem Wege durch Oxydation von Fenchylalkohol gewonnene Fenchon ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$). Helle, leicht bewegliche Fl. von campherähnlichem Geruch, bitterem und brennendem Geschmack, ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln. D. 0,95, Kp. 193—196°. Seine Verwendung an Stelle von Campher wird empfohlen. (Klinisch-Therapeutische Wochenschr. 21. Nr. 48/49; Sep. v. Vf.) BORINSKI.

Rudolf Topp, *Terpacid*. (Vgl. vorst. Ref.) Weitere Mitteilungen über die Wirkungsweise von Terpacid. (Zentralblatt f. inn. Med. 36. Nr. 23; Sep.) BORINSKI.

Priess, *Über die Zusammensetzung des Ungeziefermittels „Plagin“*. Durch mikroskopische und chemische Unters. (DINKELACKER) wurde folgende Zus. ermittelt: Gepulverter Anis ca. 2%; Zucker 1%; Calc. carbon. 2%; Kieselfluorwasserstoffsaures Natrium 95%. (Berl. klin. Wchschr. 52. 552. 24/5.) BORINSKI.

Aufrecht, *Über Plagin*. (Vgl. vorst. Ref.) Plagin besteht im wesentlichen aus einem mit Fenchelöl aromatisierten Gemenge von Kieselfluornatrium und Natrium-

bifluorid neben geringen Mengen von Amylum. Die beobachtete ätzende Wrkg. ist wahrscheinlich auf den Gehalt an sauren Fluoriden zurückzuführen. (Pharmaz. Ztg. 60. 385. 12/6. Berlin.)

BORINSKI.

R. Lüders und J. Emmert, *Ein neues, für jede Applikationsart geeignetes Jodpräparat*: „Joddihydroxypropan“ (Alival). Das Präparat soll als Ersatz für Jodalkalien dienen. Es stellt das 3-Jod-1,2-dihydroxypropan von der Formel $\text{CH}_2\text{J}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ dar. Geruchlose, weiße, seidenglänzende oder farblose Krystalle, ll. in W., A., Essigs.; F. 48—49°. Die in der Literatur unter obiger Formel angeführte Verb. besitzt diese Eigenschaften nicht. (Deutsche med. Wochenschr. 41. 648—49. 27/5. Berlin, Prof. MAX JOSEPHS Poliklinik f. Hautkrankheiten.) BORINSKI.

G. Zuelzer, *Glycerinphosphorsaures Magnesium (Merck) als Ersatz für Magnesiumsulfat bei der Behandlung des Tetanus*. Verf. hat mit gutem Erfolg versucht, in der Tetanustherapie das Magnesiumsulfat durch das glycerinphosphorsaure Salz zu ersetzen. Die Glycerinphosphors. wird als Spaltungsprodukt des Lecithins von dem Nervengewebe, in welchem das Mg seine blockierende Wrkg. ausübt, leichter aufgenommen als das Sulfat. (Berl. klin. Wechr. 52. 689. 28/6.)

BORINSKI.

Agrikulturchemie.

J. Bodnár, *Biochemische Untersuchung der Rübenschwanzfäule der Zuckerrübe*. Es wurden nicht nur neben den kranken Rüben gesunde vom selben Orte untersucht, sondern auch gesondert die offenbar erkrankten und anscheinend noch gesunde Teile derselben Rübe. Der Gehalt an W. war bei den kranken Rüben meist geringer, der an Rohrzucker stets vermindert, an Invertzucker erhöht, die Acidität erhöht. Diese Veränderungen steigerten sich mit dem Grade der Erkrankung. Der Aschegehalt zeigte Vermehrung und bei den kranken Rüben, und zwar schon in den ersten Stadien ebenso wie später, höheren Gehalt an Al, der vielleicht als Zeichen der verminderten Widerstandsfähigkeit (SORAUER) zu betrachten ist. In kranken Rüben konnte auch im Gegensatz zu gesunden Invertase nachgewiesen werden. (Biochem. Ztschr. 69. 245—56. 30/4. [9/2.] Budapest. Chem. Lab. d. Kgl. Ungar. Pflanzenphysiol. u. Phytopathol. Inst.)

SPIEGEL.

E. T. Bartholomew, *Eine pathologische und physiologische Studie über das schwarze Herz von Kartoffelknollen*. Die Krankheit, die in den letzten Jahren bei Schiffstransporten erhebliche Verluste verursachte, ist nicht durch parasitäre Organismen bedingt, sondern durch abnorme, physiologische Bedingungen, in erster Linie durch hohe Temp. und mangelhafte Luftzufuhr. Sie ließ sich bei allen untersuchten Kartoffelsorten durch Erhitzen auf 38—48° erzeugen, durch gleichzeitige reichliche O_2 -Zufuhr (ständiger Luftstrom genügte nicht) aber verhindern. Die Schwärzung der Gewebe tritt nicht ein, wenn die erhitzten Kartoffeln in O_2 -freier Atmosphäre gehalten werden. Die durch das Erhitzen veränderten Gewebe schwinden beim Lagern der uneröffneten Knollen, so daß sich Höhlungen bilden.

Sowohl in den abnormen wie in n. Geweben der Kartoffel finden sich oxydierendes Enzym (Tyrosinase) und Chromogen (Tyrosin), die in Ggw. von freiem O_2 aufeinander wirken. Bei den affizierten Geweben ist das Ergebnis dieser Rk. eine Reihe von Farbänderungen von Hellgelb bis Kohlschwarz. Die schnelle Verfärbung wird ermöglicht durch Vermehrung des Chromogens in freier Form, Zutritt eines ungewöhnlichen Überschusses von O_2 infolge Tötung der Zellen und beschleunigte Wrkg. des Enzyms. Homogentisinsäure war nicht nachweisbar, der

Gehalt an Aminosäuren während des Erhitzens erheblich vermehrt. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 43. 609—39. Mit 3 Tafeln. 4/6. Madison, Wis. U. S. A. Univ. v. Wisconsin.)
SPIEGEL.

L. A. Steinkoenig, *Lithium im Boden*. Spektroskopische Analysen ergaben die Anwesenheit von Li in sämtlichen untersuchten Bodenarten, und zwar enthält der Untergrund stets mehr als die Oberkrume. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 7. 425—26. April. [6/1.] Washington. U. S. Dept. of Agriculture, Bureau of soils.)
GRIMME.

P. E. Brown und E. H. Kellogg, *Schwefelbindung in Böden*. Es wurde die Zunahme der Sulfate in Böden nach Zufuhr von Na_2S oder freiem S bestimmt. Behandlung mit verd. HCl führt nicht zum Ziele, da anscheinend organische Substanzen und Fe-Verbb. das vollständige Ausziehen der Sulfate hindern, wohl aber mehrstündiges Schütteln mit W. Der freie S eignet sich für die Verss. insofern besser, als nicht, wie bei Sulfiden, eine Oxydation noch beim Schütteln mit W. zu befürchten ist; er wird aber schwieriger als die Sulfide durch den Boden oxydiert.

Es ergab sich bei verschiedenen Böden bestimmtes S-Bindungsvermögen, hauptsächlich durch Wrkg. von Bakterien, in geringem Grade wahrscheinlich auch durch chemische Prozesse bedingt. Die Behandlung der Böden ist von erheblichem Einfluß. Tierischer Dünger u. Gründüngung steigern das Vermögen bis zu einem gewissen Grade. Der Gehalt an W. ist auch von Einfluß, am günstigsten sind 50% der Sättigung. Luftgehalt begünstigt bis zu einer gewissen Grenze, die bei Beimengung von 50% Sand erreicht schien; größerer Zusatz von Sand hatte eine Herabsetzung zur Folge, wahrscheinlich infolge Mangels an organischer oder mineralischer Substanz. Zusätze von Kohlenhydraten setzten das Vermögen herab, im Verhältnis zur Menge und im umgekehrten Verhältnis der Löslichkeit.

Tierdünger und Kleeheu wirkten auf die S-Bindung und auf das Wachstum von Timotheegrass in analoger Weise ein, CaSO_4 steigerte das S-Bindungsvermögen sehr erheblich, das Wachstum nur wenig; die gleiche Menge CaS, obwohl es das S-Bindungsvermögen noch stärker steigert u. in kurzer Zeit vollständig zum Sulfat oxydiert wird, vermehrte das Wachstum gar nicht. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 43. 552—601. 4/6. Ames, Iowa, U.S.A., Lab. f. Bodenchemie u. Bakteriologie des Iowa State College.)
SPIEGEL.

B. Schulze, *Die Düngewirkung des Chlornatriums*. Vf. beschäftigte sich mit der Frage, ob die Wrkg. des NaCl auf direktem oder auf indirektem Wege zustande kommt. Als direkte Wrkg. würde anzusehen sein, wenn das NaCl selbst als *Pflanzennährstoff* wirkt; eine indirekte Wrkg. müßte sich darin äußern, daß es Kaliumzeolith des Bodens aufschließt und somit den Pflanzen mehr Kali leichter zugänglich macht. Die Verss. wurden in der Weise durchgeführt, daß ein Boden mit Kaliumzeolith gedüngt und an diesem geprüft wurde, wie sich die Kaliumaufnahme unter dem Einfluß einer *Kochsalzdüngung* gestaltet. Die Verss. ergaben, daß NaCl das zeolithisch gebundene Kali nicht in Freiheit setzt. NaCl ist für gewisse Pflanzenfamilien als ein die Entw. direkt fördernder Nährstoff anzusprechen. (Landw. Vers.-Stat. 86. 323—30. 27/5. Agrik.-chem. Versuchsstation Breslau.)
SCHÖNFELD.

Th. Pfeiffer, E. Blanck, W. Simmermacher und W. Rathmann, *Pflanzenanalyse und Bodenanalyse zur Bestimmung des Nährstoffgehaltes der Ackerböden*. (Vgl. Landw. Vers.-Stat. 82. 237; C. 1913. II. 1510.) Unterss. über die Anwendbarkeit der Pflanzen- und Bodenanalyse zur Feststellung des *Düngungsbedürfnisses* verschiedener Bodenarten führten zu nachstehenden Schlußfolgerungen. Für eine gleichmäßige Gestaltung des nutzbaren Wasservorrates in Böden darf das hygro-

skopisch gebundene W. nur insofern den Ausgangspunkt bilden, als mit steigender Hygroskopizität der Böden eine entsprechende Wasserzulage gewährt werden muß. Die bei diesem Verf. auf verschiedenen Bodenarten erhaltenen Erntesubstanzen weisen einen nur wenig voneinander abweichenden Gehalt an dem im Minimum vorhandenen Nährstoff. Diese, als „Normalgehaltszahlen“ bezeichneten Werte beweisen, daß die physikalischen Bodeneigenschaften, soweit sie den Faktor „Wasser“ nicht beeinflussen, für die Pflanzenproduktion ohne größere Bedeutung sind. Die Normalgehaltszahlen bieten kein genügendes Vergleichsmaterial, um die Pflanzenanalyse zu einem allgemein brauchbaren Hilfsmittel für die Beurteilung des Düngungsbedürfnisses eines Bodens auszugestalten. Die N-Aufnahme der Pflanzen wird durch eine Überschußdüngung mit P_2O_5 und K_2O nur sehr wenig erhöht. Die P_2O_5 -Aufnahme aus dem Boden wird durch eine Überschußdüngung mit N u. K_2O wesentlich beeinflußt, u. a. durch eine die Löslichkeit der Bodenphosphorsäure verschiebende Wrkg. der Düngemittel. Es ist dies der Hauptgrund, weshalb die Pflanzenanalyse kein zutreffendes Bild von dem P-Bedürfnisse eines Bodens zu liefern vermag. Für Kali muß die gleiche Schlußfolgerung gezogen werden. — Für die Bodenanalyse haben Vf. die Salzsäuremethode verwendet. Vf. beschränken sich auf die Best. von P_2O_5 u. K_2O in Bodenauszügen unter Anwendung von HCl steigender Konzentration. Die Bestst. ergaben für K_2O u. P_2O_5 Zahlen, in denen sich keine Gesetzmäßigkeit ausprägt, die namentlich einer logarithmischen Gleichung sich nicht anpassen. Die im Boden bei der Aufnahme der Nährstoffe durch die Pflanze sich abspielenden Lösungserscheinungen sind wahrscheinlich ebenfalls nicht so einfach, daß sie einer bestimmten Gesetzmäßigkeit folgen. — Haferpflanzen nahmen etwa 10% der P_2O_5 -Menge auf, welche in 1%ig. HCl l. ist; beim Kali besteht zwischen den entsprechenden Werten eine größere Annäherung. Ein Verf. zur Best. der pflanzenlöslichen Nährstoffe mit Hilfe der Bodenanalyse wird sich daher nicht aufstellen lassen. Ein CO_2 -gesättigtes W. in Mengen angewandt, wie solche beim Vegetationsversuch mit dem Boden in Berührung kommen, löst bedeutend weniger P_2O_5 , als die Haferpflanzen aus dem betreffenden Boden aufnehmen können. Eine bestimmte Beziehung zwischen den im Boden absorptiv gebundenen und den von den Pflanzen aufgenommenen Kalimengen besteht nicht. Durch Extraktion der Böden mit 1%ig. HCl ist der verhältnismäßig beste Anschluß zwischen den Ergebnissen der Bodenanalyse und denjenigen der Vegetationsverss. erreicht worden; diese Feststellung kann aber nur eine sehr bedingte Gültigkeit beanspruchen. (Landw. Vers.-Stat. 86. 339—91. 27/5. Breslau.) SCHÖNFELD.

Mineralogische und geologische Chemie.

A. Osann, *Über topische Gesteinsparameter*. TSCHERMAKS min. u. petr. Mitt. [2] 19. 351; C. 1900. II. 1288 machte Vf. die bekannten Vorschläge zur Klassifikation der Eruptivgesteine und zeigte, wie sich die Beziehungen der letzteren zueinander durch Dreiecksprojektionen veranschaulichen lassen. Handelt es sich darum, ein allgemeines Bild von den chemischen Verhältnissen der Eruptivgesteine zu geben, so kann als Einheitsfläche nur das Magma in Betracht kommen, aus dem alle bekannten Eruptivgesteine durch Spaltung ableitbar sein sollten, d. h. die mittlere Zus. der uns zugänglichen festen Erdkruste. Aus den Berechnungen von CLARKE u. WASHINGTON ergeben sich für letztere die unter 1. stehenden Zahlen und die zugehörigen Molekularprocente (2.), aus denen die Parameter (a , c und f auf die Summe 30 berechnet) $s = 65,78$, $A = 6,03$, $C = 3,95$, $F = 14,26$; $a = 7,5$, $c = 5$, $f = 17,5$, $n = 6,4$, $m = 8,6$, $k = 1,13$ resultieren. Wird M als Einheitsmagma genommen, so sind die Maßeinheiten auf den drei Achsen: 6,03, 3,95,

14,26, und für ein Eruptivgestein A, C, F werden die neuen Parameter $A: 6,03, C: 3,95, F: 14,26$, dieselben seien „topische“ genannt u. mit A_t, C_t, F_t bezeichnet. Diese topischen Parameter sind wie die Indices eines rhombischen Krystalls Verhältniszahlen u. können durch Multiplikation mit einem gemeinschaftlichen Faktor auf die konstante Summe 30 gebracht und in einer Dreiecksprojektion dargestellt werden. Das Einheitsmagma selbst erhält die topischen Parameter $A_t = C_t = F_t = 1$, resp. $a_t = c_t = f_t = 10$, und sein Projektionspunkt fällt mit dem Mittelpunkt des Dreiecks zusammen. Die bei dem Übergang von den gebräuchlichen (gewöhnlichen, allgemeinen) zu topischen Parametern eintretende Veränderung des Projektionsbildes wird an zwei Figuren gezeigt. In gleicher Weise kann der Kieselsäuregehalt s eines Eruptivgesteins durch den des Einheitsmagmas M gemessen, der Quotient $s : s_M$ als topischer Kieselsäurekoeffizient bezeichnet und in einem Raummodell verwertet werden. Bei den graphischen Darst. übersieht man mit einem Blick aus der Gruppierung der Projektionspunkte um den Dreiecksmittelpunkt die gegenseitigen chemischen Beziehungen.

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
1.	60,50	0,90	15,77	3,03	3,69	0,16	3,96	5,13	3,74	3,12
2.	65,06	0,72	9,98	—	5,76	0,15	6,39	5,91	3,89	2,14.

(Sitzungsber. Heidelberg. Akad. d. Wiss. 26. Abh.; N. Jahrb. f. Min. 1915. I. 338 bis 342. 12/6. Ref. OSANN.)

ETZOLD.

C. W. Cook und E. H. Kraus, *Datolith von Great Notch, New Jersey*. Die beschriebenen Krystalle sind sehr ausgesprochen tafelig u. auf ihren Flächen mit Ausnahme von $\{100\}$, $\{111\}$ und meist auch $\{112\}$ mit einem trüben, durch Kochen mit verd. HCl u. rasches Abkühlen in Flocken ablösbaren Überzug versehen, der vielleicht Stilbit ist. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 39. 642—45. Juni. Univ. of Michigan.)

ETZOLD.

A. Fersmann, *Untersuchungen im Gebiete der Magnesiasilicate. Die Gruppen des Zillerits, Zermattits und Palygorskits*. Die früheren Unterss. (Bull. Acad. St. Pétersbourg 1908. 255. 637; C. 1909. I. 1037) wurden ausgedehnt auf folgende Mineralien: Asbest z. T., Palygorskit, Pilolith, Lassalit, Xylotil, Chrysotil z. T., Dermatin, Sepiolith, Morensit, Bergholz, -kork-, -leder- u. -papier, Schieferamiant, Bergschleier, schwimmender und gefilterter Asbest, Bergfleisch, Berghaut, faserigen Meerscham. Als pilolithische Struktur bezeichnet Vf. regellos verfilzte Aggregate von fadenförmigen oder häutigen Individuen im Gegensatz zur parallelfaserigen oder neurotischen Struktur. Berücksichtigt werden 421 Lagerstätten. Mit bezug auf die genauere Diagnostik, die zahlreichen, z. T. neuen Analysen usw. muß hier auf das Original u. das Referat im N. Jahrb. f. Mineral. verwiesen werden, wiedergegeben sei nur die allgemeine Charakteristik der pilolithischen Asbeste nach Vfs. Untersuchungsergebnissen; dabei wird die neurotische Struktur mit a, die makropilitische mit b u. die mikropilitische mit c bezeichnet; ferner stehen unter I die tonerdefreien und unter II die tonerdehaltigen Mineralien der Gruppe.

I. *Aktinolith, Tremolit*, $[\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{Si}_4\text{O}_{12}]$. a. Aktinolithasbest, Tremolitasbest, b. Zillerit (als Varietäten von Aktinolith, Tremolit), c. Nephrit. — *Serpentin*, $\text{H}_4\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_9$. a. Chrysotil, Metaxit, Pikrolith; b. Zermattit, c. Schweizerit. — *Talk*, $\text{H}_2\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{12}$. a und b „steatite asbestiforme“ (Pseudomorphosen nach den obigen Spezies a und b). — *Parasepiolith*, $\text{H}_3\text{Mg}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$. a. Parallelfaseriger Parasepiolith (häufig pseudomorph nach Chrysotil), c. Parasepiolith. — II. Gruppe des *Palygorskits*, *Paramontmorillonit* ($\text{H}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). a. Xylotile (Fe^{III} -Palygorskite), b. β -Pilolith ($\text{H}_{34}\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{Si}_{15}\text{O}_{52}$), α -Pilolith ($\text{H}_{28}\text{Mg}_4\text{Al}_4\text{Si}_{10}\text{O}_{40}$), β -Palygorskit ($\text{H}_{18}\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_7\text{O}_{28}$),

α -Palygorskit ($H_{28}Mg_2Al_4Si_{11}O_{44}$), Paramontmorillonit ($H_{10}Al_2Si_4O_{16}$). (Mém. Acad. sc. St. Pétersbourg [8] 32. Nr. 2. 430 SS.; N. Jahrb. f. Mineral. 1915. 312—29. 12/6. Ref. Dosz.) ETZOLD.

A. Osann und O. Umhauer, *Über einen Osannithornblendit, ein feldspatfreies Endglied der Alkalireihe von Alter Pedroso*. In dem von SOUZA BRANDÃO als Alkali-granulit bezeichneten Alkalisyenit von Alter Pedroso, Portugal, treten schwarze, schmale, nur aus Amphibol und wenig Magnetit bestehende Gänge auf. Der Amphibol ist eine Alkalihornblende, die optisch mit dem Osannit von Cevadaes übereinstimmt. Aus der Analyse des Gesteins, bezw. den Molekularprozenten berechnet sich unter Vernachlässigung des spärlichen Magnetits die annähernde Zus. des Amphibols zu $41R_2^1Fe_2^{III}Si_4O_{12}$ (Riebeckitmolekül), $37R_3^1Fe_3^{II}Si_4O_{12}$ (Arfvedsonitmolekül), $22R_4^{II}Si_4O_{12}$ (Aktinolithmolekül). Es liegt demnach ein chemisch zwischen Riebeckit und Arfvedsonit stehender Amphibol vor, der übrigens schon über dem Bunsenbrenner leicht zu einem homogenen Glase schmilzt.

	H ₂ O	H ₂ O	
SiO ₂	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	FeO MnO MgO CaO Na ₂ O K ₂ O —110 +110—1250 P ₂ O ₅
50,07	0,43	13,76	19,71 1,11 3,62 2,12 5,33 1,45 0,15 2,02 0,07

(Sitzungsber. Heidelberg. Akad. d. Wiss. 16. Abh. 1914; N. Jahrb. f. Mineral. 1915. I. 342—43. 12/6. Ref. OSANN.) ETZOLD.

Josef Stiny, *Neue und wenig bekannte Gesteine aus der Umgebung von Bruck a. M.* Am Utschbach wurde ein schmutziggraugrünes, sehr zähes, große Einsprenglinge von Diallag aufweisendes Gestein angetroffen, das nach DITTRICH'S Analyse im OSANN'schen Dreieck seinen Platz bei den Wehrliten findet und wegen der Beimengung von Plagioklas und des Zurücktretens von Olivin wohl die besondere Bezeichnung *Utschit* erhalten könnte. — Außer diesem Gestein werden noch hornblendereiche, plagioklasarme Gabbros, Saussuritamphibolite, Quarz-Feldspatamphibolite mit Granat, Hornblendite, Epidotfelse und besonders ausführlich Serpentine (Antigoritserpentine) beschrieben. (N. Jahrb. f. Mineral. 1915. I. 91—112. 12/6. Bruck.) ETZOLD.

R. Folgner und E. Kittl, *Die Basalte von Luck und Serles bei Buchau in Böhmen*. Unter Beifügung von Bauschanalysen wird aus den südlichen Ausläufern des Duppauer Gebirges je ein Olivin- und ein Feldspatbasalt, sowie ein tuffartiges Gestein von Serles und rote, augenscheinlich Hydrargillit führende Verwitterungstone beschrieben. (N. Jahrb. f. Mineral. 1915. I. 127—41. 12/6. Leoben.) ETZOLD.

Johannes Peine, *Beitrag zur Kenntnis der Abscheidungen des kohlensauren Kalkes aus meerwasserähnlichen Lösungen*. Aus den Verss. VATERS ergibt sich schon, daß die Lösungsgenossen einen großen Einfluß auf die Entstehung der einzelnen Phasen des CaCO₃ ausüben. Während bei gewöhnlicher Temp. aus reinen Salzsgg. Calcit sich abscheidet, verschoben Lösungsgenossen die Verhältnisse sehr zugunsten der instabilen Modifikationen. Aus meerwasserähnlicher Salzsg. scheidet sich bei 17—24° vorwiegend Vaterit in Sphärolithen u. Nadeln, daneben etwas Aragonit ab. Das ist eine Wrkg. der reichlich vorhandenen, die Löslichkeit des CaCO₃ erhöhenden und daher die B. von dessen instabilen Phasen bewirkenden Mg-Salze. Andererseits führt die Ggw. eines (NH₄)-Salzes im Seewasser zur B. von Aragonit, da alsdann die die Löslichkeit vermindernde Kraft des Ammoniums Salzes den Einfluß der Mg-Salze übertrifft. Reichliches Ca-Sulfat im Seewasser führt vorwiegend zur Abscheidung von Calcit [LINCK erhielt übrigens bei Fällung reiner Ca-Sulfat-

lsg. mit Na-Carbonat Calcit (N. Jahrb. f. Mineral. Beilagebd. 16. 495; C. 1906. I. 1113), Vf. aber Vaterit, bezw. Aragonit]. Stark konz. Lsgg. führen zu schneller Entspannung und begünstigen demnach die Abscheidung instabiler Phasen, jedoch ist hierbei auch die Hauptwrkg. den vermehrten Mg-Salzen zuzuschreiben. Von größerem Einfluß als die Konzentration ist die Temp. der Lsgg. und die dadurch bewirkte schnellere oder langsamere Entspannung. Aus meerwasserähnlichen Lsgg. scheidet sich bei 18—24° vorwiegend Vaterit (Sphärolithe und desminbündelartige Aggregate) ab, daneben etwas Aragonit, die Konzentration beeinflußt dabei nur die Menge des Nd. Aus reinen Ca-Sulfatlsgg. scheidet sich bei gleichen Temp. sowohl Calcit als auch Vaterit ab. Bei 8—11° liefern jene Lsgg. bei stärkerer Konzentration des Fällungsmittels Vaterit, anderenfalls Calcit, der bei dieser Temp. auch aus der Fällung reiner Ca-Sulfatlsgg. mit Na-Carbonat hervorgeht. Bei 0° entsteht wasserhaltiger, kohlenaurer Kalk. Über 30° verschieben sich die Verhältnisse zugunsten des Aragonits, der sich bei diesen Temp. stets allein aus meerwasserähnlichen Lsgg. bildet. Selbstverständlich sind die Entstehungsbedingungen der einzelnen Phasen nicht ganz streng abgegrenzt, sondern häufig entsteht neben der vorwiegend ausgeschiedenen, noch die nächst stabilere, was man bei dem Versagen der Trennungsmethode nach der D. aus den optischen Eigenschaften u. dem Umwandlungsversuch erkennt. Wie aus den Versuchsergebnissen die Entstehung der verschiedenen Modifikationen des Calciumcarbonats in der Natur, insbesondere die der Oolithe, zu erklären ist, muß im Original nachgelesen werden. (Inaug.-Diss. Jena 1913. 41 SS.; N. Jahrb. f. Mineral. 1915. I. 309—12. 12/6. Ref. BAUER.)
ETZOLD.

G. H. Drew, *Über das Füllen von Calciumcarbonat im Meere durch Meeresbakterien und über die Tätigkeit von Stickstoffbakterien in tropischen und gemäßigten Meeren.* Vf. fand, daß in dem warmen Oberflächenwasser der westindischen und Floridaregion, besonders aber in dem Kalkschlamm selbst, ein Bakterium, *Bacterium calcis*, lebt, welches das Seewasser seines N beraubt, wodurch Ca veranlaßt wird, sich mit der gelösten CO₂ zu verbinden und den feinen Kalkschlamm zu bilden, der für Korallenriffregionen so charakteristisch ist. Vf. isolierte u. züchtete diesen Bacillus, der nur in warmen oder tropischen Meeren, in Tiefen von weniger als 100 Faden gut gedeiht. Er ist die häufigste Bakterienform der Oberflächengewässer der Bahamas und von Florida. Vf. schließt, daß eine ähnliche Tätigkeit dieser oder verwandter Formen eine große Bedeutung für die B. der Kalksteine in warmen Meeren gehabt haben muß, insbesondere auch für die B. der Floridaoolithe, welche nach VAUGHAN auf diagenetische Zusammenballungen im Kalkschlamm zurückgehen sollen. (Papers from the Marine Biological Laboratory at Tortugas. CARNEGIE Inst. of Washington 182. 7—45; N. Jahrb. f. Mineral. 1915. I. 349—50. 12/6. Ref. ANDRÉE.)
ETZOLD.

George A. Burrell, *Über die Verhältnisse von Naturgas im Erdboden.* Vf. zeigt an Beispielen, daß es möglich ist, aus der Zus. des entströmenden Gases, dem Gesteinsdrucke, der Erdschichttemp. und der Temp., bei der das Naturgas verflüssigt werden kann, zu bestimmen, ob in den verschiedenen Erdschichten das Naturgas gasförmig oder gel. in Fll. vorkommt. Betreffs Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 7. 322—24. April 1915. [28/11. 1914.] Pittsburgh. Chem. Lab. des Bureau of Mines.)
GRIMME.

George A. Burrell und G. G. Oberfell, *Änderung der Zusammensetzung von Naturgas in verschiedenen Bodenschichten der gleichen Fundstelle.* Vergleichende Analysen ergaben, daß mit zunehmender Tiefe der Gehalt des Naturgases an höheren

KW-stoffen steigt. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 7. 419. April 1915. [15/12. 1914.]
Pittsburgh. Chem. Lab. des Bureau of Mines.) GRIMME.

Analytische Chemie.

A. Given, *Die Analyse von Chromgelb und Chromgrün*. Vf. gibt folgende Unters.-Methode: Feuchtigkeit und PbCO_3 . 1 g 4 Stdn. bei $105-110^\circ$ trocknen. Gewichtsverlust = W. Zugabe von 50 ccm 50%ig. Essigsäure, mischen und über Nacht stehen lassen. Filtrieren, mit h. W. auswaschen, trocknen und wägen. Verlust an Trockensubstanz = PbCO_3 . — Bleisulfat und Chromat. 1 g mit je 50 ccm W. und 25%ig. NaOH 5–10 Minuten kochen. Filtrieren und mit W. auf 250 ccm Filtrat auswaschen. 50 ccm Filtrat nach dem Ansäuern mit HCl nach Zusatz von 5 ccm A. kochen bis zur Reduktion des Chromats in Chromchlorid. In der Hitze mit BaCl_2 fällen und aus dem gefundenen BaSO_4 das PbSO_4 berechnen. Weitere 50 ccm Filtrat mit HNO_3 stark ansäuern und sd. mit 25 ccm sd. gesättigter Kal. bichromatlg. versetzen. Nd. waschen, trocknen und wägen. Berechnen als Pb-Chromat. Das Resultat, vermindert um die in Chromat umgerechneten Werte des gefundenen Carbonats und Sulfats, ergibt den wahren Gehalt an Chromat. — Rückstand der Alkalikochung mit h. HCl (1:1) 10 Minuten stehen lassen und filtrieren. Ungel. = Baryt oder Chinaclay. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 7. 324. April. [22/1.] Newark, New Jersey. Lab. von MORRIS, HERRMANN & Co.) GRIMME.

Arthur Fraser, *Ein Verfahren zur Bestimmung von Kupfer*. Es ist eine Abänderung des bekannten Jodidverf. u. beruht auf der Einw. von NaF auf Ferrisalze unter B. von Fe_2F_6 , das nicht weiter mit KJ reagiert. Es werden folgende Lsgg. gebraucht: 1. Thiosulfatlg., 1 ccm = 10 mg Cu; 2. Jodlg. in KJ, 10 ccm = 1 ccm Thiosulfat; 3. Stärkelsg.; 4. Na-Acetatlsg. etwa 1:5, mit Essigsäure schwach angesäuert; 5. NaF-Lsg., etwa 45 g in 1 l gel. Zur Best. läßt man 1 g des Erzes, bei Cu-reichen Erzen 0,5 g, mit 5 ccm HCl und 15–20 ccm eines Gemisches von HNO_3 und H_2SO_4 (12:1) über Nacht stehen; dann verdampft man bei mäßiger Hitze zur Trockne, vertreibt bei stärkerer Hitze fast alle freie H_2SO_4 , fügt nach dem Abkühlen 5–6 Tropfen verd. H_2SO_4 (1:1) u. 20–30 ccm W. zu und erwärmt, bis alles CuSO_4 gel. ist. Nach dem Abkühlen fügt man 10–20 ccm Lsg. 4. und dann 20–50 ccm Lsg. 5. zu (so viel, bis die Rotfärbung durch Eisenacetat verschwunden ist). Ein Überschuß an Lsg. 5. ist ohne Einw. Dann fügt man 3–5 g festes KJ zu und titriert das Jod wie üblich mit Thiosulfat. Da unter den Bedingungen des Vers. leicht etwas übertitriert wird, so titriert man mit Lsg. 2. bis zum Wiedereintreten der Blaufärbung zurück. Enthält das Erz Pb u. Bi, so muß beim Titrieren die Stärkelsg. rechtzeitig zugesetzt werden, da die gelbe Färbung, bedingt durch ersteres, oder die braune, bedingt durch letzteres, irrtümlich freiem Jod zugeschrieben werden könnte.

Mit geringwertigen Cu-Erzen (1–2% Cu) verläuft die Rk. mit KJ oft sehr langsam, besonders, wenn infolge hohen Fe-Gehaltes viel Na-Acetat erforderlich war. Bei sulfidischen Erzen, die Sb und As enthalten, empfiehlt es sich, die Behandlung mit den 3 SS. zu wiederholen, um eine teilweise Reduktion von Sb_2O_3 und As_2O_3 , wahrscheinlich durch S, zu vermeiden, und die wss. Lsg. vor dem Zusatz des Na-Acetats tropfenweise mit KMnO_4 -Lsg. (1 ccm = 0,5 ccm Thiosulfat) zu versetzen, bis die grüne Färbung der Lsg. in Grauviolett übergegangen ist. Dafür werden von den verbrauchten ccm Thiosulfatlg. 0,02 ccm (= 0,02% Cu) in Abzug gebracht; es kann auch die grauviolette Färbung durch Zusatz von verd. Ferrosulfatlg. wieder in grün übergeführt werden.

Soll das Verf. schnell ausgeführt werden, so kann die Zers. des Erzes mit den SS. u. das Eindampfen über freier Flamme erfolgen; ein Vers. ist dann in 25 bis 30 Minuten auszuführen. Bei an Sulfiden reichen Erzen ist es bei dieser Schnellbehandlung allerdings nicht immer leicht, alles Cu in Lsg. zu bekommen.

Da Ferrisulfat bei Ggw. von Cu durch KJ schnell und vollständig reduziert wird, kann man Fe u. Cu nebeneinander wie folgt bestimmen: von 2 gleichen Teilen der Lsg. wird der eine (B) mit Lsg. 5. behandelt, wobei Rhodankaliumlsg. als Indicator dient, der andere (A) mit einer gleichen Menge W. versetzt. Beide Lsgg. titriert man dann mit KJ und Thiosulfat; der Unterschied $A-B$, in cem Thiosulfat mal 0,8786, gibt die Menge des Fe. Ggw. von As_2O_5 beeinträchtigt die bei technischen Analysen erforderliche Genauigkeit nicht, vermindert aber die Beständigkeit der Blaufärbung nach Beendigung der Titration. — Zum Schluß bespricht Vf. noch die Vorzüge seines Verf. hinsichtlich dessen allgemeiner Anwendbarkeit, Genauigkeit (mittlerer Unterschied bei 663 Verss. in doppelter Ausführung 0,044% Cu; nur in 18 der Fälle wurden Unterschiede über 0,15% Cu infolge Analysenfehlern gefunden; in 453 der Fälle schwankten die Unterschiede zwischen 0 und 0,05%), Schnelligkeit und Einfachheit. (Journ. Soc. Chem. Ind. 34. 462—64. 15/5. [5/4.*].)

RÜHLE.

Gregory Paul Baxter und Miner Louis Hartmann, *Revision des Atomgewichtes von Cadmium*. III. Mitteilung. *Die elektrolytische Bestimmung von Cadmium in Cadmiumchlorid*. (Ztschr. f. anorg. Ch. 92. 53—75. 18/6. [7/1.] — C. 1915. I. 1253.)

PFLÜCKE.

J. Pritzker, *Zur Praxis der Zuckerbestimmung nach Allihn*. Um das W. aus dem Cu_2O -Nd. völlig zu entfernen, und um ein länger als 25 Minuten dauerndes Erhitzen des Cu_2O , wobei es sich merklich verfärbt, zu vermeiden, empfiehlt Vf., die ALLIHNSchen Röhrchen nach sorgfältigem Auswaschen mit W., A. u. Ä. nicht wagerecht, sondern, um einen Luftwechsel im Röhrchen zu bewirken, senkrecht im Dampftrockenschranke zu trocknen. Um dies leicht ausführen zu können, beschreibt Vf. an Hand einer Abbildung ein Gestell, das nach seinen Angaben von der Firma FRANZ HUGERSHOFF in Leipzig hergestellt wird und von da bezogen werden kann. (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel 29. 437—39. 1/6. [14/4.] Frauenfeld.)

RÜHLE.

J. Prescher, *Über die Nachprüfung des Verfahrens zum Nachweis von Talg in Schweinefett nach A. Bömer*. Diese Nachprüfung, bei der in den meisten Fällen auch das Verf. der Differenzzahl nach POLENSKE (vgl. FISCHER u. WEWERINKE, (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel 27. 361; C. 1914. I. 1707) herangezogen wurde, ergab, daß das BÖMERSche Verf. (vgl. BÖMER, Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel 26. 559; C. 1914. I. 299) das POLENSKESche hinsichtlich größerer Genauigkeit u. größerer Einfachheit der Ausführung übertrifft. (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel 29. 433—37. 1/6. [4/4.] Cleve. Staatl. chem. Unters.-Amt f. d. Auslandsfleischschau [Vorsteher: M. FRITZSCHE].)

RÜHLE.

Otto von Fürth, *Über ein vereinfachtes Verfahren zur Bestimmung der Oxyproteinsäurefraktion im Harn*. (Unter Mitwirkung von Gustav Felsenreich.) Das Verf. von SASSA (Biochem. Ztschr. 64. 195; C. 1914. II. 438) ist umständlich und kostspielig wegen der Art der Harnstoffbeseitigung. Diese erfolgt jetzt von vornherein durch Vergärung mit Sojaearease. Das entstandene $(NH_4)_2CO_3$ wird in $(NH_4)_2SO_4$ übergeführt, dieses größtenteils mit saurem A., der Rest durch $Ba(OH)_2$ in der Wärme, dessen Überschuß durch CO_2 beseitigt, das Filtrat mit Kieselgur

zur Trockne gebracht. Die noch vorhandenen alkohollösl. Substanzen lassen sich nun durch 2 Stdn. langes Auskochen mit A. beseitigen. Der N der hinterbleibenden „Barytfraction“ wird bestimmt, ferner der N der daraus durch $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ bei sodaalkalischer Rk. fällbaren Fraction als „Oxyproteinsäure-N“. Dieser ergab sich für n. Menschenharn zu 2,5—3,6, im Mittel 3,1% des Gesamt-N, der Baryt-N zu 4,3—5,2, im Mittel 4,8%. Die gegenüber den Ergebnissen von SASSA niedrigeren Werte erklären sich durch die Einw. zweier hydrolytischer Agenzien, des Sojaferments und des $\text{Ba}(\text{OH})_2$, und die hierdurch bedingte Beseitigung gewisser hydrolytisch abspaltbarer Komplexe, die früher in die Barytfraction mit eingingen. (Biochem. Ztschr. 69. 448—60. 7/6. [1/3.])

SPIEGEL.

Technische Chemie.

Arthur D. Little, *Industrielle Quellen und Vorzüge von Südamerika*. Sammelbericht über Landwirtschaft, Handel und Forstwirtschaft, Bodenschätze und Wasserkraft in Südamerika und ihre industrielle Ausnutzungsmöglichkeit. (Journ. of Ind. Engin. Chem. 7. 373—79. April. [31/3.*] Boston.)

GRIMME.

Edward Bartow und F. W. Mohlman, *Abwasserreinigung durch Lüftung in Gegenwart von aktiviertem Schlamm*. Abwasser wurde durchlüftet u. die Zeit bestimmt, in welcher der NH_3 -Stickstoff in Nitrit u. dieser in Nitrat oxydiert wurde. Nach Klärung wurde vom Schlamm, der in der Dauer des Prozesses von Bakterien durchsetzt (aktiviert) war, abgezogen und neues Abwasser zugegeben. Es ergab sich, daß die Dauer der Nitratbildung von 14—33 Tagen auf 4 Tage zurückgegangen war, beim nächsten Vers. sogar auf 2 Tage (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 7. 318—20. April. Urbana. Wasserwerk.)

GRIMME.

C. L. Reimer, *Über Prof. Dunbars zweites Gutachten betreffend die Abwässer der Kaliindustrie*. Das DUNBARsche Gutachten (Die Abwässer der Kaliindustrie. 2. Gutachten betr. die Versalzung der Flüsse durch die Abwässer der Kaliindustrie. München u. Berlin, Druck von R. Oldenburg 1914) beschäftigt sich hauptsächlich mit der Frage, ob zur Best. der Magnesia-Nichtcarbonathärte die Methode von NOLL oder die von PRECHT vorzuziehen ist. Da es für die meisten Verwendungszwecke nicht erwiesen ist, daß das Mg in Form von Nichtcarbonathärte schädlicher ist als in Form von Carbonathärte, außerdem die Annahme der Existenz des MgCl_2 in stark verdd. Lsgg. überhaupt nicht haltbar ist, hält Vf. es für richtiger, nur den Gesamtmagnesiumgehalt zu bestimmen und einen zulässigen Maximalgehalt der einzelnen Flüsse an Magnesium unabhängig von den Anionen festzusetzen. Die bereits in dem ersten Gutachten DUNBARs aufgestellten Schlußsätze bezüglich der Wrkg. der Kaliendlaugen auf für Trink- und Wirtschaftszwecke benutzte Flußwässer werden bekämpft. (Ztschr. f. angew. Ch. 28. 244—45. 18/5.)

BORINSKI.

F. W. Branson, *Die Zusammensetzung einiger Arten chemischer Glaswaren*. Vf. gibt die Zusammensetzung einiger vorbildlicher chemischer Glassorten, insbesondere von Jenaer Glas, an, um zu deren Nachmachung anzuregen, da infolge des Krieges die den englischen Markt beherrschende Einfuhr solcher Gläser aus Deutschland und Österreich wegfällt. (Journ. Soc. Chem. Ind. 34. 471—72. 15/5. [15/3.*].)

RÜHLE.

A. J. Hale und H. S. Foster, *Die Wirkung verdünnter Lösungen von Säuren, Alkalien und Salzen auf gewisse Metalle*. Es wurden 8 Metalle (Zn, Guß- und

Schmiedeeisen, Al, Pb, Cu, Sn, Ni) in Blättern von 1 qdm während einiger Stunden bis 28 Tagen bei Temp. von 17—20° der Einw. der $\frac{1}{5}$ -n. Lsgg. (HNO_3 , HCl, H_2SO_4 , MgCl_2 , NaOH, CaCl_2 , NaCl, NH_4OH , Na_2CO_3) ausgesetzt. Die Ergebnisse der Verss. bestätigen im allgemeinen andere hierüber bereits vorliegende Feststellungen. Im besonderen hat sich gezeigt, daß Cu von verd. HCl stärker angegriffen wird, als von H_2SO_4 u. HNO_3 , die beide das Cu etwa in gleichem Maße angreifen; Al wird langsam von verd. HNO_3 u. H_2SO_4 angegriffen; Pb wird viel schneller von HCl angegriffen als von H_2SO_4 , deren Einw. zu vernachlässigen ist; Sn ist l. in NaOH u. in Na_2CO_3 , nicht in NH_3 . (Journ. Soc. Chem. Ind. 34. 464. 15/5. [5/4.*])

RÜHLE.

Franz Juretzka, *Über Rohmaterialbeschaffung, Technik und Rentabilität bei der metallurgischen Cadmiumgewinnung*. Vf. gibt eine zusammenfassende Darst. über die technische Cadmiumgewinnung. (Metall u. Erz, Neue Folge der „Metallurgie“ 12. 235—41. 22/6.)

GROSCHUFF.

Herbert T. Kalmus, C. H. Harper und W. L. Savell, *Elektrisches Überziehen mit Kobalt*. Die Vf. geben Vorschriften zum elektrolytischen Verkobalten von Eisen, Stahl, Kupfer u. sonstigen metallischen Gebrauchsgegenständen. Die Überzüge sind äußerlich kaum von Ni zu unterscheiden und haben Hochglanz mit geringer Blaustichigkeit. Betreffs Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 7. 379—99. April. [13/2.] Kingston, Ontario. Unters. Lab. f. angew. Elektrochemie u. Metallurgie d. Queen's Univ.)

GRIMME.

W. V. Cruess, J. R. Zion und A. V. Sifredi, *Die Verwendung von schwefliger Säure und Reinhefe in der Essigfabrikation*. Laboratoriums- u. Betriebsverss. ergeben, daß unter Verwendung von Reinhefe in Ggw. von SO_2 der Gehalt an A. steigt, die Fermentation des Zuckers fast vollständig ist neben besserem Farbausfall, und daß fremde Hefen wie Milchsäurebacillen und Mycoderma vini so gut wie ausgeschlossen sind. Die Umwandlung des A. in Essigsäure verläuft viel schneller. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 7. 324—25. April [4/1.] Berkeley, Önolog. Lab. d. Verss.-Stat. d. California Univ.)

GRIMME.

W. Siegmund und W. Suida, *Die Ölhärtung ohne Überdruck unter Verwendung von Nickel und seinen Verbindungen als Katalysatoren*. Die Hydrierungsverss. wurden in Glasgefäßen nach BEDFORD und ERDMANN (Journ. f. prakt. Ch. [2] 87. 429; C. 1913. II. 240) ausgeführt. Jedes Metall wurde vermieden. Die verwendeten Öle waren Leinöl, Cottonöl, Rüböl und Sesamöl. Als Katalysatoren wurden verwendet: Voluminöses NiO (dargestellt nach BEDFORD-ERDMANN, l. c.), metallisches Ni, bas. Ni-Carbonat, Ni-Formiat und eine Mischung von Ni + bas. Ni-Carbonat. Die Temp. betrug während der Härtung 230—260°. Sämtliche Verss. wurden gleichartig durchgeführt. Aus den zahlreichen Leinölhärtungsverss. (vgl. Tabellen im Original) folgt, daß die Härtung der Öle ohne Überdruck sowohl mit Ni, als auch mit NiO usw. gelingt, daß aber unter sonst gleichen Verhältnissen die Reaktionsgeschwindigkeit beim NiO größer als beim Ni-Carbonat, bei dem sie nur anfangs sehr groß und beim metallischen Ni am kleinsten ist. Die Mischung von Ni mit Ni-Carbonat zeigt anfangs die größte Reaktionsgeschwindigkeit, wird aber später von der des Ni-Formiats übertroffen. Die größere katalytische Wrkg. von Ni + Carbonat wird dadurch erklärt, daß bei dem Gemisch am ehesten Nickel-suboxyd gebildet wird. — Die mit Bzl. im CO_2 -Strome gereinigten Katalysatoren waren dunkelschwarzgraue Pulver, welche außer Ni noch C, H und O enthielten. Aus den Analysen der gebrauchten Katalysatoren folgt, daß dieselben eine Beimischung von fettsaurem (palmitinsaurem) Ni enthalten. Nach Abzug dieses Salzes

verbleibt aber noch mehr O im Katalysator, als der Formel Ni_3O entspricht. Die B. von metallischem Ni beginnt erst nach beinahe vollendeter Härtung. Die gebrauchten Katalysatoren waren magnetisch und enthielten viel organische Substanz. Sie enthielten keine bedeutende Menge leitfähiger Bestandteile. Beim Erhitzen von Ni-Carbonat im säurefreien Öle in der H-Atm. wird das Carbonat zers. in NiO , CO_2 und H_2O . Ni-Formiat wird beim Erhitzen im N-Strome zers. in CO_2 , CO , W. und einen Ni und O enthaltenden Rückstand (ca. 3 Atome Ni auf 1 Atom O); D.²⁰ des Rückstandes 5,788; Leitfähigkeit = 0. — Bei der Darst. von Ni-Tetracarbonyl ist Luftzutritt zu vermeiden. Der Zersetzungsrückstand von Ni-Formiat enthält nach der Carbonylprobe keine Spur von metallischem Ni. Sämtliche Katalysatoren zeigen nach der Härtung eine ziemlich gleiche Zus. Die NiO-Katalysatoren entsprechen nach der Härtung der Zus. Ni_3O . Sie können Spuren von Ni enthalten. Die von NORMANN u. PUNGS (vgl. NORMANN, PUNGS, Chem.-Ztg. 39. 29; C. 1915. I. 405) gefundenen Ni-Mengen sind zu hoch. Die katalytische Wrkg. der Katalysatoren kann nicht der Ggw. von Ni-Metall zugeschrieben werden; der ungesättigte Zustand des Öles verhindert die B. des Ni (vgl. BEDFORD, ERDMANN, l. c.). Der H-Überträger ist ein niederes Oxyd des Ni. Die Härtung mit Ni-Oxyden ist wesentlich verschieden von der Härtung mit metallischem Ni. W. spielt bei Härtungen mit Ni-Oxyden ebenfalls eine Rolle. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 91. 442—68. 4/7. Lab. f. chem. Technologie organ. Stoffe, K. K. Techn. Hochschule, Wien.) SCHÖNFELD.

George A. Burrell und Hugh T. Boyd, *Die Unentzündbarkeitsgrenzen von Gasolin-Luftgemischen*. Exakte Verss. ergaben, daß die Entzündbarkeit von Gasolin-Luftgemischen bei einem Gehalt von 1,9—2% Gasolin beginnt. Geht der Gasolin-gehalt über 5,2—5,3% herauf, so findet nur eine unvollständige Verbrennung mehr statt. Erhöhung der Temp. vergrößert die Explosivität. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 7. 414—17. April 1915. [15/12. 1914.] Pittsburgh. Chem. Lab. des Bureau of Mines.) GRIMME.

Amé Pictet und Maurice Bouvier, *Über die gesättigten Kohlenwasserstoffe des Vakuumteers*. Die Vf. haben die Unters. über den Vakuumteer (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3342; C. 1913. II. 2182), und zwar durch die der in ihm vorkommenden gesättigten KW-stoffe fortgeführt. Die Trennung der gesättigten KW-stoffe von den ungesättigten, die früher durch Behandeln mit schwach rauchender H_2SO_4 erfolgte, wird jetzt nach dem Verf. von EDELEANU durch Schütteln des Rohöles mit fl. Schwefeldioxyd bewirkt. Hierbei werden alle aromatischen u. ungesättigten Verbb. ohne Veränderung gel., während die gesättigten sich als aufschwimmende Schicht abscheiden; Abdestillieren des Schwefeldioxyds liefert die ersteren zurück. Die nach diesem Verf. gewonnenen gesättigten KW-stoffe des Vakuumteers werden über Na rektifiziert und schließlich von 2° zu 2° unter gewöhnlichem Druck fraktioniert, wobei folgende Hauptfraktionen: 135—137°, 160—161°, 172—174°, 189—191°, 211—213° u. 227—229° erhalten werden. Alle diese Fraktionen sind nach der Formel C_nH_{2n} zusammengesetzt. Das Molekulargewicht der in ihnen enthaltenen KW-stoffe wird kryoskopisch bestimmt; sie bilden eine homologe Reihe: C_9H_{18} , $C_{10}H_{20}$, $C_{11}H_{22}$, $C_{12}H_{24}$ u. $C_{13}H_{26}$. Da sie nach ihrem Verhalten gegen Br, Permanganat, rauchende H_2SO_4 , HNO_3 gesättigte Verbb. sind, so sind sie als Cyclane u. wahrscheinlich als Homologe des Cyclohexans zu betrachten. Die Feststellung ihrer Konstitution gelingt nur bei den beiden ersten Gliedern der Reihe, die als *Hexahydromesitylen* und *Hexahydrodurol* identifiziert werden. Unter Atmosphärendruck kann das KW-stoff-Gemisch nur bis 240° destilliert werden; oberhalb dieser Temp. tritt Zers. ein. Die Dest. läßt sich aber im Vakuum weiter-

führen und liefert ein dickflüssiges, gelbes bis braunes Öl; aus diesem scheiden sich beim Stehen Krystalle aus, die beim Umkrystallisieren aus Aceton bei 62–63° schmelzen, die Zus. $C_{30}H_{60}$ besitzen u. mit dem *Melen* von BRODIE identisch sind. — Fraktion 135–137°: *Hexahydromesitylen*, C_9H_{18} (MABERY, HUDSON, Amer. Chem. Journ. 25. 259; C. 1901. I. 1122). D_{20}^4 0,759; $n_D^{20} = 1,4212$; gibt beim Erwärmen mit HNO_3 Dinitromesitylen. — Fraktion 160–161°: KW-stoff $C_{10}H_{20}$. D_{20}^4 0,768; $n_D^{20} = 1,4272$. — Fraktion 211–213°: KW-stoff $C_{12}H_{24}$. D_{20}^4 0,7862; $n_D^{21} = 1,4293$. Ist mit dem KW-stoff $C_{12}H_{24}$ vom Kp. 212–214° identisch, den MABERY (Amer. Chem. Journ. 19. 470; C. 97. II. 258) aus canadischem Petroleum isoliert hat. — Fraktion 227–229°: KW-stoff $C_{18}H_{36}$. D_{20}^4 0,7953; $n_D^{20} = 1,4379$. — Das *Melen* läßt sich auch aus den höher sd. Fraktionen des Prod., das PICTET und RAMSEYER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2486; C. 1911. II. 1618) durch Extrahieren der Steinkohle mit sd. Bzl. erhielten, durch Behandeln mit k. Aceton abscheiden. Ferner konnte es aus einem Paraffin aus galizischem Steinöl gewonnen werden, und zwar aus der durch Behandeln aus Aceton und Fraktionieren unter 0,5 mm Druck abgeschiedenen Fraktion 218°. Es ließ sich auch in einem Schmieröl aus galizischem Petroleum in geringer Menge nachweisen. Schließlich entsteht es nach den Angaben von BRODIE aus Bienenwachs. Perlmutterglänzende Nadeln aus Aceton, F. 62–63°; Kp._{0,5} 218°; wl. in der Kälte in A., Ä., Aceton; leichter l. in Bzl., CCl_4 ; D_{20}^{25} (in festem Zustande) 0,9128; D_{20}^{65} (in geschm. Zustande) 0,7931; D_{100}^{100} 0,762. Wird von $KMnO_4$ weder in alkal., noch in saurer Lsg. angegriffen, ebensowenig beim Kochen mit konz. H_2SO_4 oder HNO_3 . Br wirkt erst bei etwa 250° unter B. von HBr ein. Im direkten Sonnenlicht findet aber Substitution (in CCl_4 -Lsg.) bereits bei Wasserbadtemp. unter B. eines hellgelben, auch im Hochvakuum nicht unzers. destillierenden Öles statt. Der KW-stoff ist hiernach gesättigt und gehört derselben homologen Reihe an wie die oben erwähnten fl. KW-stoffe. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 926–33. 29/5. [1/5.] Genf. Org.-chem. Lab. d. Univ.) SCHMIDT.

Patente.

Kl. 121. Nr. 284936 vom 25/3. 1914. [10/6. 1915].

Otto Delion, Cassel, *Verfahren zur Gewinnung von Kaliumsalzen*, dadurch gekennzeichnet, daß man die rohen gemahlene Abraumsalze, gegebenenfalls unter Zusatz porös machender Zuschläge nach dem bekannten Prinzip der Magnesia-zementherstellung, vor dem Behandeln mit geeigneter Löselaug, z. B. Chlor-natriumlsg., in feste Form überführt. Als Löserückstand erhält man feste Massen, welche im allgemeinen hauptsächlich aus Magnesia-zement, Kieserit, Gips u. Chlor-natrium bestehen. Man kann sie als Bergeversatz usw. verwenden. Werden die ausgelaugten festen Massen nach dem Trocknen derselben entweder nur schwach oder auch bis zur Rotglut gebrannt, so erhält man ein Prod., das leicht zu feinstem Pulver vermahlen werden kann. Dieses feine Pulver ist, mit Wasser zu einem Brei angemengt, ein sehr gut und schnell erhärtender Magnesia-zement.

Kl. 121. Nr. 284937 vom 24/7. 1913. [10/6. 1915].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh., *Doppeldiaphragma zur kontinuierlichen Elektrolyse unter Strömung des Elektrolyten*. Es wurde gefunden, daß sich die Verschlammung der Diaphragmen und damit der Stromverbrauch ganz wesentlich verringern lassen, wenn man das die beiden Elektroden trennende Diaphragma so ausbildet, daß es aus zwei oder mehr parallelen, in geringem Abstand voneinander stehenden Diaphragmenwänden besteht, u. daß

die eine oder mehrere der porösen Wände eine Anzahl größerer Öffnungen oder Kanäle enthält, weit genug, um mitgeführte Schlamnteilchen passieren, und eng genug, um die Prodd. des einen Elektrodenraumes nicht entgegen der Flüssigkeitsströmung in den anderen Elektrodenraum überdiffundieren zu lassen. Statt der Öffnungen und Kanäle, die durch diese Diaphragmenflächen gehen, kann man auch durch besondere Kanäle oder Röhren den Elektrolyten um das Diaphragma herumfließen lassen.

Kl. 12m. Nr. 284889 vom 2/4. 1913. [8/6. 1915].

Gebr. Siemens & Co., Berlin-Lichtenberg, *Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Edelerdmetalle*. Es werden Fluoride und Phosphate der Edelerdmetalle dadurch hergestellt, daß die entsprechenden Verbb. der Erdalkalien (Calcium, Barium, Strontium) oder des Magnesiums oder des Aluminiums zu einer Lsg. der Edelerden zugefügt werden. Beispielsweise kann man die Abfallaugen der Thoriumfabrikation mit Hilfe von fein gemahlenem, natürlichem Flußspat fällen, um einen Nd. der Fluoride der Edelerden zu bekommen. Man kann auch natürlichen gemahlenen Apatit verwenden oder ein anderes natürliches Calciumphosphat und erhält dann die Phosphate der Edelerden.

Kl. 12m. Nr. 285344 vom 7/3. 1914. [25/6. 1915].

Karl Leuchs, Haselmühle bei Amberg, *Verfahren zur Herstellung von reinem, insbesondere eisenfreiem Zirkonoxyd*. Es hat sich herausgestellt, daß man ohne Druck zu einem gut filtrierbaren, krystallinischen, eisenfreien Nd. eines basischen Zirkonsulfats der Zus. $7ZrO_2, 3SO_3, 14H_2O$ (über H_2SO_4 vom D. 1,64 getrocknet) gelangt, wenn man einer Lsg. von unreinem Zirkonchlorid Schwefelsäure im ungefähren obigen Molekularverhältnis zusetzt und kocht.

Kl. 12o. Nr. 284726 vom 2/2. 1912. [7/6. 1915].

(Zus.-Pat. zu Nr. 203178; C. 1908. II. 1549.)

Knoll & Co. Chemische Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Acidylcellulosen und deren haltbaren Lösungen* aus Cellulose und organischen Säureanhydriden in Gegenwart von sauren Sulfaten und eines indifferenten Lösungs- oder Verdünnungsmittels, dadurch gekennzeichnet, daß die Bisulfate oder deren Gemenge mit Neutralsalzen bei Ausschluß freier Schwefelsäure in dem Reaktionsprod. in solchen Mengen angewandt werden, die weniger als 0,5 Teile der Cellulose betragen, und daß die Rk. von der Entstehung acetonlöslicher Produkte unterbrochen und bei Anwendung von Bisulfaten der Alkalireihe oder deren Gemengen mit Alkalisulfaten bei Temp. oberhalb 80° durchgeführt wird.

Kl. 12o. Nr. 284734 vom 14/5. 1913. [4/6. 1915].

Gehe & Co., Akt.-Ges., Dresden, *Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Urethane und Diurethane mit Metallbromiden*, dadurch gekennzeichnet, daß die Urethane mit Calcium- oder Strontiumbromid in einem geeigneten Lösungsmittel im molekularen Verhältnis 1 : 4 mehrere Stunden lang erhitzt werden. — Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. der Doppelverbb. von Äthylurethan mit Bromcalcium, $CaBr_2 \cdot 4[CO(NH_2)OC_2H_5]$, F. 107° , Äthylurethan mit Strontiumbromid, $SrBr_2 \cdot 4[CO(NH_2)OC_2H_5]$, prismatische Krystalle, Methylendiurethan, $CH_3(NH \cdot CO \cdot OC_2H_5)_2$, mit Bromcalcium. — Die Prodd. sind Heilstoffe von schlafmachender Wirkung.

Kl. 12o. Nr. 284735 vom 2/9. 1913. [4/6. 1915].

F. Hoffmann-La Roche & Co., Grenzach, Baden, *Verfahren zur Darstellung von Acylverbindungen der Anthranilsäure, ihrer Homologen und Derivate*. Durch

Einw. von *Salicylsäurechlorid* auf *Anthranilsäure*, ihre Homologen und Derivate entstehen Salicylverb., die Verwendung in der Therapie finden sollen. — *Salicylanthranilsäure*, feine, weiße Nadeln (aus A.), F. 217°, in k. Ä. und A. ll., in h. Eg. ll., in wss. A. wl. in Bzl. swl. — *Salicylanthranilsäure* l. sich in k. konz. Schwefelsäure unter B. von *Salicylanthranil*, Nadeln (aus einem Gemisch von Bzl. und Gasolin), F. 194°; l. in A.; beim Kochen der alkoh. Lsg. tritt Aufspaltung ein. — *Salicylanthranilsäuremethylester*, aus *Anthranilsäuremethylester*, bildet weiße Prismen, F. 120—121°; ll. in Bzl., Chlf., in h. Eg., wl. in A. und Ä. — *Salicyl-homoanthranilsäure* bildet lange, seidenglänzende Nadeln, F. 228—229°, in W. unl., ll. in h. A.

Kl. 12o. Nr. 284736 vom 31/7. 1914. [4/6. 1915].

(Zus.-Pat. zu Nr. 281801; C. 1915. I. 407.)

F. Hoffmann-La Roche & Co., Grenzach, Baden, *Verfahren zur Darstellung von lipiden phosphorhaltigen Verbindungen aus höher molekularen Fettsäurederivaten*. Auf höher molekulare *Ketofettsäuren* und ihre Derivate wird an Stelle von phosphoriger S. Phosphortrichlorid zur Einw. gebracht und die erhaltenen Verb. werden verseift. — Aus *Ketostearinsäure* (aus *Stearolsäure*) u. Phosphortrichlorid erhält man *Oxystearinphosphinsäure*; aus *Ketostearinsäureguajacolester*, erhalten durch Erhitzen von *Ketostearinsäure* mit *Guajacol* auf 200° (in A. und Ä. ll., in W. unl., farblose Krystalle, F. 42°), entsteht der *Guajacolester* der *Oxystearinphosphinsäure*, Sirup; das Calciumsalz ist unl. in W., ll. in A. und Ä., das Natriumsalz ist in Ä. leichter l., als in konz. Sodalsg.

Kl. 12o. Nr. 284790 vom 24/12. 1913. [5/6. 1915].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a/M., *Verfahren zur Darstellung von Dichloranthracenhexachlorid und Dichloranthracenoctochlorid*. Es wurde gefunden, daß man zu einem *Dichloranthracenhexachlorid*, $C_{14}H_8Cl_6$, u. zum *Dichloranthracenoctochlorid*, $C_{14}H_8Cl_{10}$, gelangt, wenn man *Anthracen* oder *9.10-Dichloranthracen* in Tetrachlorkohlenstoff bei Ggw. von Jod chloriert. Die beiden Reaktionsprodd. lassen sich durch ihre verschiedene Löslichkeit trennen. Durch Chlorwasserstoffabspaltung gehen sie in *Polychloranthracene* über, die sich zu gechlorten Anthrachinonen oxydieren lassen. Die neuen Chlorierungsprodd. dienen als Ausgangsmaterial für Zwischenprodd. und Farbstoffe. — *Dichloranthracenoctochlorid*, $C_{14}H_8Cl_{10}$, F. etwa 280° ist fast unl. in den gewöhnlichen organ. Lösungsmitteln, umkrystallisierbar aus Nitrobenzol. Es liefert beim trocknen Erhitzen unter Chlorwasserstoffabspaltung ein *Hexachloranthracen*, F. 280°, in Chlf. wl., in konz. Schwefelsäure und in 20%ig. Oleum kalt unl., beim Erhitzen mit brauner Farbe l. Wird die Chlorwasserstoffabspaltung durch Alkalien bewirkt, so entsteht ein isomeres *Hexachloranthracen*, F. 225°, in Chlf. leichter l., in warmer Schwefelsäure mit rein blauer Farbe, in hochehitzter Schwefelsäure und in Oleum mit violetter Farbe l. — *Dichloranthracenhexachlorid* schm. bei 90—95°.

Kl. 22f. Nr. 285310 vom 9/1. 1913. [1/7. 1915].

(Zus.-Pat. zu Nr. 281422; C. 1915. I. 284.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a/Rh., *Verfahren zur Herstellung von Farblacken*. Es wurde gefunden, daß man bei Verwendung der Purpurinamidsulfosäuren wertvolle Lacke erhalten kann, welche sich von denjenigen des Hauptpatents noch dadurch vorteilhaft unterscheiden, daß sie eine blauere Nuance besitzen. Die Purpurinamid-sulfosäuren sind aus den entsprechenden *Purpurinsulfosäuren* durch Behandlung mit Ammoniak zu erhalten. Die Purpurinamid-sulfosäuren lösen sich in W. mit roter, in verd. Alkali mit rot-

violetter Farbe. Die gelbe Lsg. in konz. Schwefelsäure wird auf Zusatz von Bor-säure orangefarben und zeigt das charakteristische Spektrum des Purpurinamids.

Kl. 22r. Nr. 285882 vom 31/12. 1913. [30/6. 1915].

Michael Loewe, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Farben*, gekennzeichnet durch die Einw. von mit Metallsalzen sich zu Farben umsetzenden Körpern auf geeignete Metallverbb. basenaustauschender Körper.

Kl. 22r. Nr. 285883 vom 24/1. 1914. [30/6. 1915].

(Zus.-Pat. zu Nr. 285882; s. vorst. Ref.)

Michael Loewe, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Farben*. Es werden Farbblacke bildende organische Verbb., bezw. deren l. Salze auf Metallverbb. von basenaustauschenden Körpern zur Einw. gebracht.

Kl. 26a. Nr. 280652 vom 22/10. 1913. [8/6. 1915].

Peter von der Forst, Lindfort, Kreis Mörs, *Verfahren zur Gewinnung des Cyans mittels einer Ammoniakwasser und Kupferverbindungen enthaltenden Waschflüssigkeit und des Ammoniaks aus Destillationsgasen*, dadurch gekennzeichnet, daß das bei der Destillation des ausgefallenen Gaswassers frei werdende Ammoniakgas in den vor dem Ammoniak-sättiger angeordneten, mit Kupferverbb. arbeitenden Cyanwascher geleitet wird, so daß es in die komplexen Kupfercyanverbb. mit übergeht und bei der nachfolgenden Behandlung dieser Verbb. mit verd. S. als eine Lsg. von schwefelsaurem Ammoniak erhalten wird, welche zwecks Auskrystallisierung des Salzes in den Sättiger gegeben wird.

Kl. 30i. Nr. 284972 vom 27/8. 1912. [24/6. 1915].

Apparatebauanstalt und Metallwerke A.-G. (vorm. Gebr. Schmidt & Rich. Brauer), Weimar, *Verfahren zur Vakuumdesinfektion mittels Formaldehyd und Wasserdampf*, dadurch gekennzeichnet, daß *Paraformaldehyd* in einem kleinen, mit dem Vakuumkessel und der Dampfzuleitung verbundenen, von außen erhitzten Kessel vergast wird.

Kl. 30i. Nr. 285262 vom 24/9. 1912. [28/6. 1915].

Gustav Arwin Ranft, Berlin-Niederschönhausen, *Verfahren zur Herstellung von Mischungen von Formaldehyd und Wasserdampf zwecks Raumdesinfektion oder von wässriger Formaldehydlösungen*. Es wurde gefunden, daß man aus polymeren Formaldehyd (*Paraform, Trioxymethylen*) bei gewöhnlichem Druck wss. Lsgg. von monomolekularen *Formaldehyd*, bezw. Gemische des letzteren mit Wasserdampf in praktisch vollständiger Ausbeute erhält, wenn man Mischungen von W. und polymeren Formaldehyd unter Zusatz von Glycerin in offenen Gefäßen erhitzt.

Kl. 40a. Nr. 284741 vom 22/10. 1912. [5/6. 1915].

Hermann Büeler de Florin, Zürich, *Verfahren zur Behandlung von Erzen mit Salpetersäure*, dadurch gekennzeichnet, daß die bei der Laugung carbonatischer oder oxydischer Erze mit Salpetersäure, W. und stickoxydhaltigen Gasen oder mit Salpetersäure u. stickoxydhaltigen Gasen erhaltene salpetersaure Lauge zur Trockne eingedampft und der Trockenrückstand noch so lange und so hoch erhitzt wird, daß nur ein Teil der Nitrate (z. B. Eisen- und Kupfernitrat, nicht aber z. B. Calcium- und Magnesiumniträt) zersetzt wird, worauf der teilweise zersetzte Trockenrückstand mit W. ausgelaut wird behufs Gewinnung eines kupferoxydreichen Materials und einer Kalksalpeterlauge. Man kann auch die salpetersaure Lauge

zur Trockene eindampfen u. den Trockenrückstand so lange und so hoch erhitzen, daß sämtliche in ihm vorhandenen Nitrate zersetzt werden.

Kl. 40a. Nr. 284982 vom 25/4. 1913. [15/6. 1915].

Erzverwertungs-Gesellschaft m. b. H., Berlin, *Verfahren zur Behandlung zinkhaltiger Erze mit schwefliger Säure*, dadurch gekennzeichnet, daß zinkoxydhaltige Erze oder Materialien zunächst mit gebundener schwefliger S. behandelt werden und dadurch das Zinkoxyd in Zinkmonosulfit umgesetzt wird, worauf das letztere alsdann mit SO_2 -Gas behandelt und dadurch in Zinkbisulfit umgesetzt wird.

Kl. 48b. Nr. 285245 vom 28/9. 1912. [24/6. 1915].

Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft, Berlin, *Verfahren, auf Metallgegenständen einen schützenden Überzug aus Aluminium durch Erhitzen des Metalles in einer Umgebung von Aluminiumpulver, erforderlichenfalls in nicht oxydierender Atmosphäre, zu erzeugen*. Dem Aluminiumpulver wird Salmiakpulver zugesetzt.

Kl. 48c. Nr. 283792 vom 24/8. 1912. [2/6. 1915].

Vereinigte Chemische Fabriken Landau, Kreidl, Heller & Co., Wien, *Alkalihaltige Trübungsmittel für weiße Emailen aus den für Trübungszwecke geeigneten Metallverbindungen mit Ausnahme jener des Zinns*. Es ist festgestellt worden, daß mit Ausnahme des durch Fällung aus Stannatlsgg. erhältlichen Zinnoxidhydrats für die wasserhaltigen und technisch wasserfreien Trübungsmittel ein Alkaligehalt von 2—7%, zweckmäßig ein solcher von 3 u. 4%, die günstigsten Deckwirkungen hervorruft.

Kl. 48a. Nr. 284803 vom 29/3. 1914. [8/6. 1915].

H. Hanemann, Rehbrücke b. Potsdam und **Franz Hanaman**, Charlottenburg, *Verfahren zur Herstellung von rostschtützenden Stickstoffeisenüberzügen auf eisernen Gegenständen*. Die Eisen- und Stahlgegenstände werden in einer Nitrid bildenden Gasatmosphäre von z. B. Ammoniak mittels elektrischen Stromes erhitzt.

Kl. 53e. Nr. 285211 vom 28/1. 1914. [22/6. 1915].

Walther Kuntze, Leipzig-Leutzsch, *Verfahren zur Herstellung einer mittels Yoghurtbakterien bereiteten Sauermilchkonserve*. Es wird erhitze und entsprechend abgekühlte Milch zur Beschleunigung der Einw. der Yoghurtbakterien mit solchen Mengen einer geeigneten organischen oder anorganischen S. versetzt, daß eine völlige Koagulierung der Milch nicht eintritt, worauf die so vorbehandelte Milch zunächst mit einer Reinkultur von *Diplostreptococcus bulgaricus* u. dann mit einer vor dem Impfen durch vorübergehendes Erhitzen auf Temp. von etwa 60—70° in ihrem Säuerungsvermögen abgeschwächten Reinkultur von *Bact. bulgaricum* (*Bact. Massol*) beimpft wird.

Kl. 53e. Nr. 285226 vom 12/1. 1913. [24/6. 1915].

Max Piorkowski, Berlin, *Koagulationsmittel für Milch und Verfahren zu seiner Herstellung*. Das Präparat besteht aus den Stoffwechselprodd. der auf geeigneten Nährböden gezüchteten Reinkulturen der verschiedenen Bakterienarten des Joghurt, die von den unwirksamen Bakterienleibern getrennt worden sind.

Kl. 53g. Nr. 284715 vom 3/2. 1914. [5/6. 1915].

Joseph König, Münster i. W., *Verfahren zur Herstellung eines Futtermittels unter gleichzeitiger Gewinnung von Cellulose*. Es werden cellulosehaltige Materialien, insbesondere Holz aller Art, zunächst in bekannter Weise einer Vorbehandlung

mit verd. Mineralsäuren (Schwefelsäure oder Salzsäure) und verd. Alkalien (vorwiegend Ammoniak) oder mit einem dieser Lösungsmittel allein durch Erhitzen unter wechselnden Druck unterworfen, dann nach dem bisherigen Sulfitverf. weiter behandelt, die dabei abfallende Sulfitablauge wird nach vollständiger Neutralisation und genügender Durchlüftung entweder für sich allein oder zweckmäßiger zusammen mit der ersten zucker- oder gummireichen Aufschließungsflüssigkeit oder auch, wenn diese zur Alkoholgewinnung oder zur Gewinnung sonstiger Nebenstoffe gedient hat, mit der rückständigen Fl. hiervon eingedampft und auf ein Futtermittel verarbeitet.

Kl. 57b. Nr. 284805 vom 18/1. 1914. [14/6. 1915].)

Rotophot Akt.-Ges. für Graphische Industrie, Berlin, Verfahren zur Herstellung von Gelatineschichten auf Glas oder sonstigen beliebigen Unterlagen für Hydrotypie, Pinotypie und ähnliche photographische Kopierprozesse, gekennzeichnet durch die Übertragung eines in seiner ganzen Fläche belichteten Stückes chromierten Gelatinepapiers auf die Unterlagen und Behandlung mit h. W. wie beim Entwickeln von Chromatgelatinekopien.

Kl. 80b. Nr. 284925 vom 6/9. 1913. [9/6. 1915].)

Paul Frank, Hamburg, Verfahren der Herstellung einer feststehenden, gegen chemische und mechanische Einwirkung und Wasserdruck widerstandsfähigen Schicht auf Mauerwerk und anderen Gegenständen, insbesondere solchen aus Kunststeinmasse und Beton, dadurch gekennzeichnet, daß ein Asphaltbrocken enthaltender Mörtel wie gewöhnlicher Mörtel auf den zu schützenden Gegenstand aufgetragen oder mit ihm sonstwie in Verb. gebracht wird, worauf vor oder nach Erhärten des Mörtels dieser von der ihn oberflächlich bedeckenden Mörtelschicht befreit und die bloßgelegten Asphaltteile entweder durch ätherische Öle erweicht und mittels Pinsel oder Bürsten zu einer dichten Haut auseinandergestrichen oder die Körner oberflächlich erwärmt u. in ihren vorstehenden Teilen zum Zusammenfließen gebracht oder schließlich als Haftkörper für eine zweckmäßig heiß aufzubringende Asphalt-schicht benutzt werden.

Kl. 80b. Nr. 285098 vom 10/10. 1913. [18/6. 1915].

(Zus.-Pat. zu Nr. 284221.)

Emile Bouvier, Genf, Schweiz, Verfahren der Herstellung von volumbeständigem, hydraulischem Kalk, indem ein pulveriges Gemenge von Kalk und kieselsäurehaltigen Körpern, wie Ton, Sand, sauren Schlacken, gespanntem Wasserdampf ausgesetzt und dann gebrannt wird. Das Dämpferzeugnis besteht aus Monocalciumhydrosilicat, freier, von Hydrosilicat eingeschlossener Kieselerde und freiem Kalkhydrat. Beim Erhitzen dieser M. auf 400–600° wird sie vollständig ihrer beim Dämpfen aufgenommenen Feuchtigkeit und dazu noch eines Teiles des Hydratwassergehaltes entledigt, so daß das Enderzeugnis noch einen Hydratwasserrest von 9–11% enthält. Nach dieser Erhitzung wird die M. zur Zementierung gemahlen u. besteht dann aus teilweise entwässertem Monocalciumsilicat, Kalkhydrat und sehr feinen Körnern freier Kieselerde, die schon von dem Calciumsilicat angegriffene Punkte haben. Unter W. erhärtet dieser hydraulische Kalk in zwei Phasen. Es hat sich gezeigt, daß die Wrkg. des Wasserdampfes auf das Gemenge von Kalk u. kieselsäurehaltigen Körpern nicht so lange stattzufinden braucht, bis alle Kieselerde völlig aufgeschlossen ist; es ist sogar vorteilhaft, die Kieselerde nur bis zu einem gewissen Grade aufzuschließen.

Kl. 80b. Nr. 285369 vom 19/12. 1913. [25/6. 1915].

Leonhard Pink, Berlin, *Verfahren der Herstellung von Oxychloridzement*. Man erhält ein zur Herst. von Sorelzement geeignetes trockenes, wenig hygroskopisches Pulver durch trockenes Mischen von Magnesia mit Strontiumchlorid u. entwässertem Magnesiumsulfat. Im letzteren Fall bildet sich das zerfließliche Magnesiumchlorid erst beim Anmachen des Pulvers mit W.

Kl. 80b. Nr. 285482 vom 8/10. 1913. [30/6. 1915].

(Die Priorität der norwegischen Anmeldung vom 8/10. 1912 ist beansprucht.)

Chr. Ingvaldsen, Saaheim, Norwegen, *Verfahren der Herstellung eines feuerbeständigen und elektrisch isolierenden Glimmersteines aus Glimmer und Ton*, dadurch gekennzeichnet, daß man durch Erhitzen von Glimmer mit nur so viel Ton oder einem ähnlichem Bindemittel vermischt wird, daß man gerade noch eine zusammenhängende formbare M. erhält, die nach dem Verformen gebrannt wird.

Kl. 85b. Nr. 285377 vom 10/1. 1913. [28/6. 1915].

(Zus.-Pat. zu Nr. 280691; C. 1915. I. 184.)

Permutit Aktiengesellschaft, Berlin, *Verfahren zur Herstellung eines Mittels zum Enthärten von Wasser nach Art der basenaustauschenden Stoffe*. Es hat sich gezeigt, daß man durch Erhitzen von Alkalisilicatlsgg. mit Natriumphosphatlgg. gegenüber den anderen Alkaliverbb., wie Chlornatrium, Natriumsulfat, Natriumnitrat oder Natriumacetat, eine wesentlich höhere Ausbeute an Enthärtungsmitteln erhält.

Bibliographie.

- Arrhenius, S., Lehrbuch der Elektrochemie. Aus dem Schwedischen übersetzt von H. Euler. 3. Abdruck. Leipzig 1915. gr. 8. VI u. 305 SS. m. 57 Figuren. Mark 8.
- Anerbach, F., Die Physik im Kriege. Allgemein verständliche Darstellung der Grundlagen moderner Kriegstechnik. Jena 1915. 8. 194 SS. m. 99 Figuren. Mark 3.
- Behrens, H., und Kley, P. D. C., Mikrochemische Analyse. Zugleich 3. Auflage von BEHRENS' Anleitung zur mikrochem. Analyse. Leipzig 1915. gr. 8. XII u. 368 SS. m. 146 Figuren u. Atlas m. Tabellen zur Bestimmung von Mineralien (140 SS.). Mark 24.
- Blochmann, R., Luft, Wasser, Licht und Wärme. 10 Vorträge aus dem Gebiete der Experimentalchemie. 4. Auflage. Leipzig 1914. 8. IV u. 111 SS. m. 92 Figuren. Mark 1.
- Budde, E., Naturwissenschaftliche Plaudereien. 4. Auflage. Berlin 1914. 8. VIII u. 346 SS. Mark 3,60.
- Dittler, E., Mineralsynthetisches Praktikum. Mit Beitrag: Optische Untersuchungsmethoden, von H. Michel. Dresden 1915. gr. 8. VIII u. 150 SS. m. 50 Figuren. Leinenband. Mark 6.
- Escales, R., Die Explosivstoffe, mit besonderer Berücksichtigung der neueren Patente. (8 Hefte.) Heft 6: Nitrosprengstoffe (Pikrinsäure, Trinitrotoluol u. a.). Leipzig 1915. gr. 8. VI u. 448 SS. mit 52 Figuren. Mark 15.
- Heft 1—5 (Heft 1 in 2. Aufl.). 1905—14. 484, 316, 342, 246 u. 216 SS. m. 1 Bildnis, 1 Tafel u. Fig. Mark 52.
- Farsøe, V., Laerebog i Organisk Analyse. Kjöbenhavn 1915. 8. 184 pg. Mark 5,50.

- Förster, F.**, Elektrochemie wässriger Lösungen. 2., vermehrte Auflage. Leipzig 1915. gr. 8. (Aus BREDIGS Handbuch der angewandten physikalischen Chemie.) VIII u. 804 SS. m. 186 Figuren. Leinenband. Mark 31,50.
- Frieber, W.**, Über Bakteriengärungen u. ihre gesamte Methodik. Tübingen 1913. 8. 88 SS. Mark 1,80.
- Grätz, L.**, Kurzer Abriß der Elektrizität. 8. Auflage. Stuttgart 1915. gr. 8. VIII u. 208 SS. m. Figuren. Leinenband. Mark 3,50.
- Handbuch der Analytischen Chemie**, herausgegeben von **F. Peters**. (14 Bände.) Heidelberg 1914. gr. 8. mit Figuren. — Lieferung 3: SS. 129—192 (v. Bd. II: Arsen, Antimon u. Zinn). Subskriptionspreis für jede Liefg. Mark 2. Einzelpreis Mark 4.
Band I (Allgemeiner Teil) erscheint nach Abschluß des besonderen Teiles (Bd. II—XIV).
- Handbuch der Mikroskopischen Technik**. (10 Teile.) Teil 5: **Heimstädt, O.**, Apparate und Arbeitsmethoden der Ultramikroskopie und Dunkelfeldbeleuchtung. Stuttgart 1915. gr. 8. 72 SS. m. 71 Figuren. Mark 2.
Bisher erschien: Teil 2, 6 (in 2 Abteil.), 9 u. 10. 1913—14. 70, 95, 52, 72 u. 94 SS. m. 355 Fig. Mark 12,25.
- Handlexikon, Biochemisches**. Herausgegeben von **E. Abderhalden**. Band IX (Ergänzungsbd. II): Proteine der Pflanzen- und Tierwelt, Polypeptide, Aminosäuren, Harnstoff u. Derivate, Purinsubstanzen, tierische Farbstoffe usw., von **T. B. OSBORNE**, **G. ZEMPLÉN**, **A. FODOR** u. a. Berlin 1915. gr. 8. VI und 415 SS. Mark 28.
Band I—VIII. 1910—1914. 1517, 734, 344, 352, 680, 396, 825 u. 513 SS. Mark 304. — Bd. X (Ergänzungsbd. III, mit Generalregister zu Bd. I—X, in Vorbereitung).
- Levy, S. T.**, The Rare Earths; their Occurrence, Chemistry and Technology. New York 1915. 8. X and 345 pg. with figures. cloth. Mark 15.
- Monatshefte für Chemie u. verwandte Teile anderer Wissenschaften**. Gesammelte Abhandlungen aus den Sitzungsberichten der Kais. Akademie der Wissenschaften. Generalregister zu Band 23—30. Jahrgang 1902—1909, zusammengestellt von **M. Kohn**. Wien 1914. gr. 8. IV u. 440 SS. Mark 7,50.
- Perlick, A.**, Die Luftstickstoffindustrie in ihrer volkswirtschaftlichen Bedeutung. Leipzig 1915. 8. 140 SS. Mark 5.
- Rodenhauser, W.**, Ferromangan als Desoxydationsmittel im festen und flüssigen Zustand und als Ferromanganschmelzen. Leipzig 1915. gr. 8. XI u. 127 SS. m. 3 Tafeln u. Figuren. Mark 6.
- Röntgen, W. C.**, Grundlegende Abhandlungen über die X-Strahlen. Zum 70. Geburtstag des Verfassers herausgegeben von der Physikalisch-medizinischen Gesellschaft in Würzburg. Würzburg 1915. 8. 34 SS. m. 1 Bildnis und 1 Figur. Gebunden. Mark 0,60.
- Stickelberger, E.**, Versuch einer Geschichte der Gerberei. Berlin 1915. 8. 95 SS. mit Abbildungen. kart. Mark 8.
- Weber, E. B.**, und **Gans, R.**, Repertorium der Physik. (2 Bde.) Bd. I: Mechanik u. Wärme. (2 Teile.) Tl. 1: Mechanik, Elektrizität, Hydrodynamik u. Akustik, bearbeitet von **R. Gans** u. **F. A. Schulze**. Leipzig 1915. 8. XII u. 434 SS. mit 126 Figuren. Leinenband. Mark 8.
- Weinschenk, E.**, Die gesteinsbildenden Mineralien. 3., umgearbeitete Auflage. Freiburg 1915. 8. XI u. 261 SS. m. 5 Tafeln, 22 Tabellen u. 309 Figuren. Leinenband. Mark 10,80.